ARKIV FÖR KEMI Band 12 nr 1

Communicated 5 June 1957 by Arne Fredga and Gunnar Hägg

A fast photolysis flash lamp for very high light intensities

By Stig Claesson and Lars Lindqvist

With 7 figures in the text

In a previous paper (1) we have described a flash photolysis apparatus in which a large condenser bank (1370 μF, 7 kV) was used as energy source for a flash lamp. A very high light energy was obtained with this arrangement. The flash duration time was found to vary from about 30 μsec to 150 μsec when the capacity was increased from 200 to 1370 μF.

For certain investigations, e.g. the study of excited chlorophyll in solution in the presence of oxygen, we have found it desirable to obtain flashes of even shorter duration and higher intensity.

If the duration of the flash is not short compared to the life time of the intermediaries the mathematical treatment of the data becomes complicated. One has then to take into account the simultaneous excitation and decay processes, which may even require the use of analog computers, as has been done by Strong and Willard (2).

Ramsay has described a "microsecond flash photolysis apparatus" for the study of short-lived species (3). Using a capacity of 40 μF at 8 kV a flash time of about 10–20 μsec was attained. This corresponds to an electrical energy of 1280 J.

It is obvious that extremely high intensities are needed in order to get appreciable photochemical effects when the duration of the flash is very short. We have therefore developed a new type of flash lamp with much increased intensity for fast reactions. This has been accomplished by increasing the mechanical strength of the lamp and by reducing the inductance in the discharge circuit as much as possible.

The condenser bank consists of twelve units, each with a capacity of 25 μF and with the dimensions $15 \times 30 \times 27$ cm. They are of the single-pole type with one terminal connected to the case and the other to a stand-off insulator, and were specially designed by AB Liljeholmens Kabelfabrik, Stockholm, to have a very low inductance. In order to reduce the inductance in the lamp circuit as much as possible the condensers were connected in parallel by means of two large copper plates separated by a 3 mm thick insulation, one plate for each condenser terminal. The condensers were mounted *around* the lamp which was connected to the center of the plates (Fig. 1). The inductance of the circuit was measured with the lamp replaced by two copper foils. The condensers were charged to about 10 V and the circuit closed by bringing the two foils into contact. From oscilloscope (Tektronix 541) recordings of voltage against time the period, T, of the damped oscillation was obtained and the inductance calculated from the formula $T \approx 2\pi \sqrt{LC}$ for various capacities. The results are collected in Fig. 2, from which it is seen that the inductance of each con-

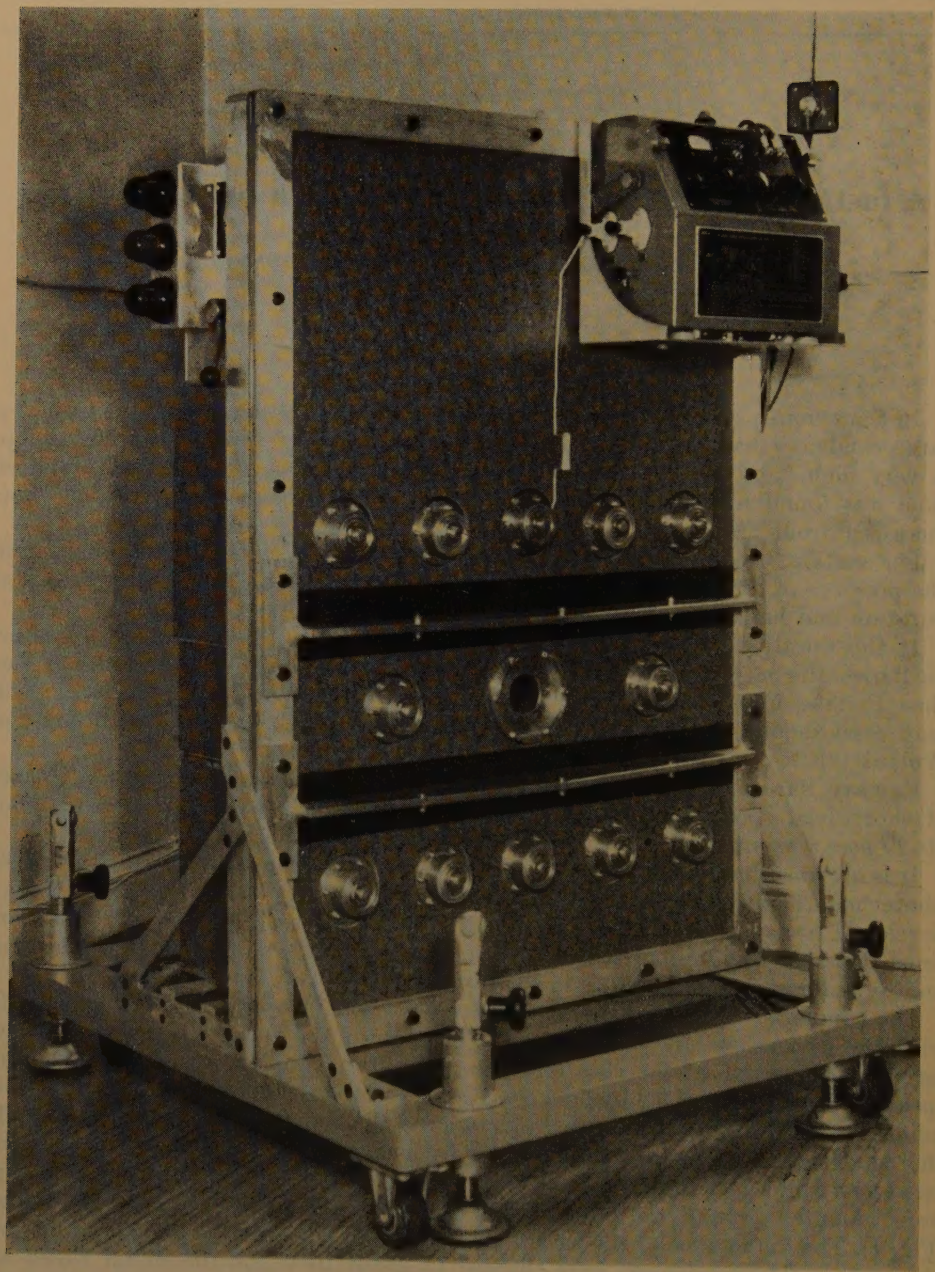


Fig. 1. Photograph of the condenser bank. The twelve copper caps seen in the figure connect the high voltage terminal of the condensers with a copper plate serving as lead to the lamp. The lamp is mounted at the central opening. A second copper plate, separated from the first with a polyethylene sheet, serves both as a mounting for the condensers and as return lead from the lamp to the condenser cases. The charging unit (10 kV, 20 mA) is seen at top right.

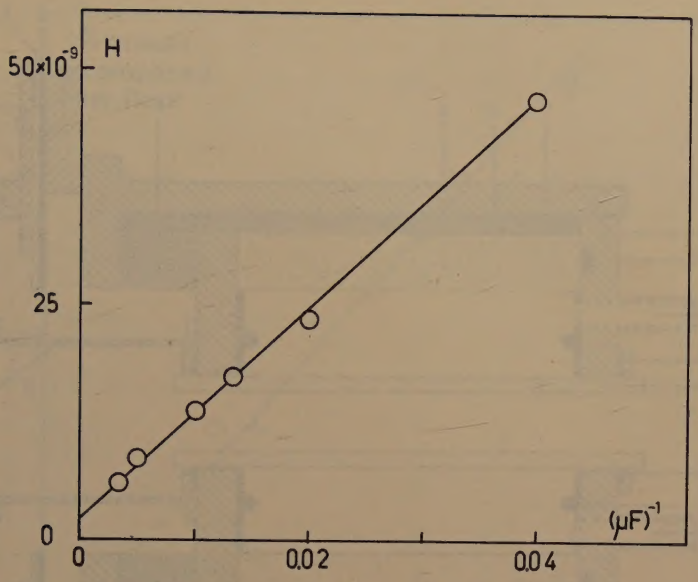


Fig. 2. Inductance of the discharge circuit (lamp excluded) as a function of (capacity)$^{-1}$.

denser is about 45×10^{-9} H and the inductance in the rest of the circuit about 2.3×10^{-9} H.

From earlier experience we know that straight quartz tubes are not strong enough to withstand the power developed here. We have therefore constructed a new type of lamp with low inductance and high mechanical strength by allowing the discharge to take place between ring-shaped electrodes in the annular space between an inner transparent quartz tube and an outer thick-walled opaque quartz tube, Fig. 3. The cuvette with the substance to be investigated is placed inside the transparent quartz tube, or the latter may itself serve as a cuvette if provided with end windows. The pressure developed during the flash is thus applied on the outside of the transparent quartz tube. With this arrangement the lamp is much less liable to shatter than if the pressure is applied from within. The cuvette will also be very efficiently illuminated. Because of its coaxial design the inductance of the lamp is very low.

As it is inconvenient to use a triggering electrode the lamp is fired by reducing the pressure. A pump running continuously is connected to tube *14* in Fig. 3 and the lamp fires when tube *19*, which is normally open to the air, is closed. Air was used as lamp filling since it was found to be as effective as argon and since its use greatly simplified the experimental arrangement.

For the dimensions given in Fig. 3 the space *10* between the outer quartz tube and the brass holder had to be filled when higher energies than 3000 J were discharged through the lamp. Backed in this way the quartz tube can be used up to 10,000 J; at the higher energies cracks develop but it is still tight enough to be evacuated. The inner tubes must be very thick-walled to stand the higher energies. With an outer diameter of 25 mm and a wall thickness of 3 mm they stand energies up to 2500 J, with a wall thickness of 4.5 mm they stand 5000 J and at 10,000 J even a tube with a wall

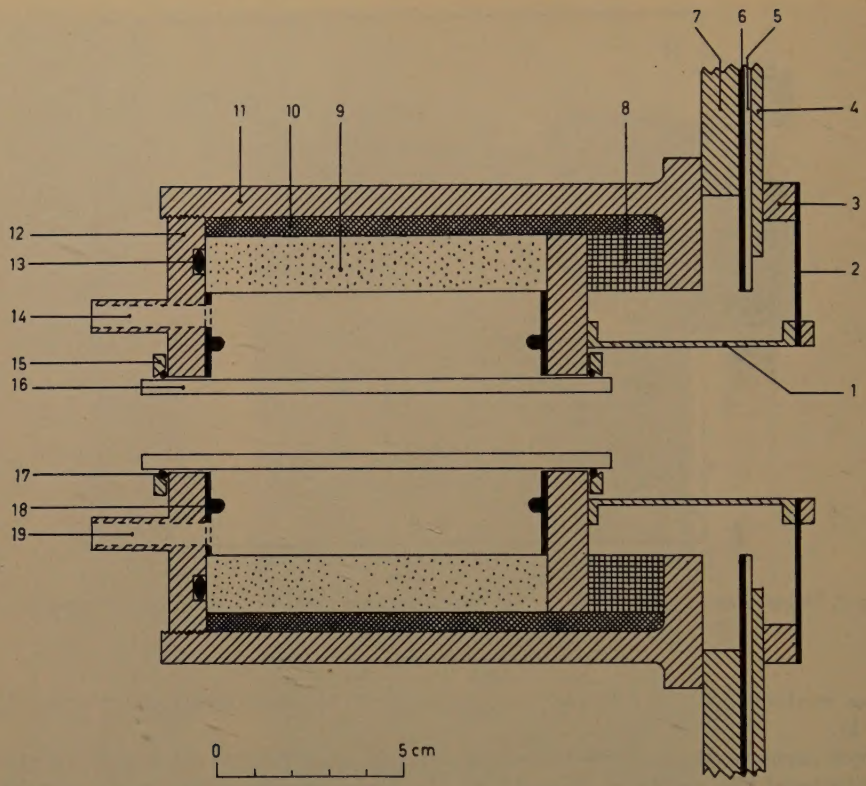


Fig. 3. Section through the cylindrical flash lamp. *1*, copper tube; *2*, copper foil; *3*, flange; *4*, copper plate serving as high voltage lead; *5*, polyethylene sheet; *6*, bakelite sheet; *7*, grounded copper plate; *8*, bakelite ring; *9*, opaque quartz tube; *10*, cable filling wax; *11*, brass tube; *12*, brass plate; *13*, rubber gasket; *14*, tube for evacuation; *15*, flange; *16*, transparent quartz tube; *17*, rubber gasket; *18*, ring-shaped tungsten electrode and tungsten foil protecting the brass plate; *19*, tube for gas admission.

thickness of 7.5 mm (inner diameter 10 mm) will break. This means that at 10 kV the maximum permissible capacity will be about 150 μF.

The spectral distribution of the light emitted from the lamp is similar to that obtained with the flash lamp described in ref. (1), consisting of a continuum, ranging from the quartz ultraviolet to the infrared, with superimposed lines.

The light output from the lamp was determined using the uranyl oxalate actinometer. These determinations were made with an inner lamp tube of 16 mm inner diameter. A cylindrical quartz cuvette with 12 mm inner diameter was used for the actinometer solution (10 ml). Fairly high concentrations were necessary in order to prevent complete decomposition of the actinometer. Excessive gas formation at the wall of the cuvette caused by the flash limited the usefulness of the actinometer at the intensities obtained here. The results presented in the following must therefore be taken with some reserve. The normal value of 0.6 was used for the quantum yield, under the assumption that even at these high intensities the light response of the

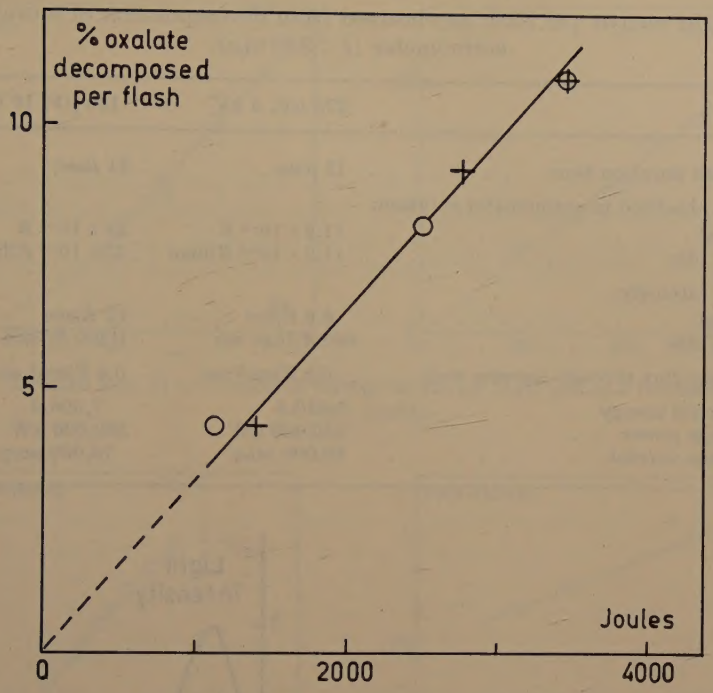


Fig. 4. Decomposition of the uranyl oxalate actinometer (0.005 M + 0.020 M) as a function of the electrical energy. ○, constant voltage, 5 kV; +, constant capacity, 275 μF.

Table 1. Number of quanta per flash (275 μF, 5 kV) absorbed in the actinometer solution for two different concentrations of the actinometer.

Actinometer concentration $UO_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4$	Number of quanta	Einstein
0.005 M	0.020 M	2.8×10^{19}	4.5×10^{-5}
0.010 M	0.040 M	6.8×10^{19}	11.2×10^{-5}

actinometer is unchanged. It is seen from Fig. 4 that the actinometer decomposition is proportional to the electrical energy discharged during the flash. However, the number of quanta calculated depends strongly on the concentration of the actinometer, as seen from Table 1. Even the higher value in Table 1 is certainly not too high as it gives a reasonable estimate of the lamp efficiency in comparison with the corresponding values in Table 2 of ref. (1).

The flash duration times were obtained by recording unfiltered light from the lamp by means of a phototube (935, load resistance 10 kΩ) and oscilloscope. It was found that the discharge moved around inside the lamp and since this affects the illumination of the phototube it was necessary to mount the phototube along the axis of the lamp in order to get reproducible results.

Table 2. Light output per flash as obtained from decomposition of a uranyl oxalate actinometer ($\lambda < 350$ mμ).

	275 μF, 5 kV	150 μF, 10 kV
Flash duration time	17 μsec	21 μsec
Light absorbed in actinometer solution:		
total	11.2×10^{-5} E	25×10^{-5} E
per litre	11.2×10^{-3} E/litre	25×10^{-3} E/litre
Light intensity:		
total	6.6 E/sec	12 E/sec
per litre	660 E/litre sec	1,200 E/litre sec
Average flux through cuvette wall	0.2 E/cm^2 sec	0.4 E/cm^2 sec
Electrical energy	3,440 J	7,500 J
Average power	200,000 kW	360,000 kW
Average current	80,000 amp	70,000 amp

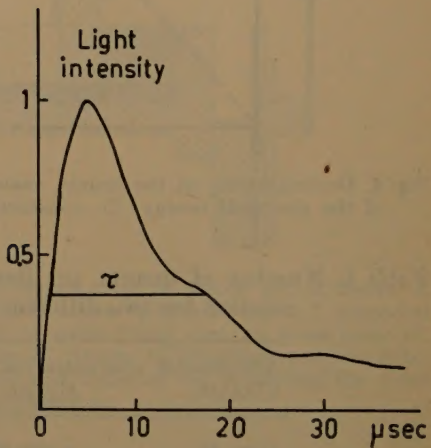


Fig. 5. The light intensity as a function of time during the flash, 275 μF at 5 kV. The flash duration, τ, is 17 μsec.

A typical oscillogram is seen in Fig. 5. The duration of the flash, τ, is measured at $1/e$ of peak intensity.

The flash duration times as a function of voltage and of capacity are given in Fig. 6. The time τ increases both with increasing voltage and with increasing capacity.

The corresponding peak values for the light intensities obtained from the oscillograms are given in Fig. 7.

From the data presented above it is possible to calculate the characteristics of the flash lamp. A representative set of values is given in Table 2. They have been calculated for an electrical energy of 3440 J which was the value used for the actinometry in Table 1. It must be remembered, however, that the mechanical properties of this lamp are such that it can stand a maximum energy of about 7500 J with a corresponding increase in the emission, and estimated values for this energy are therefore also included.

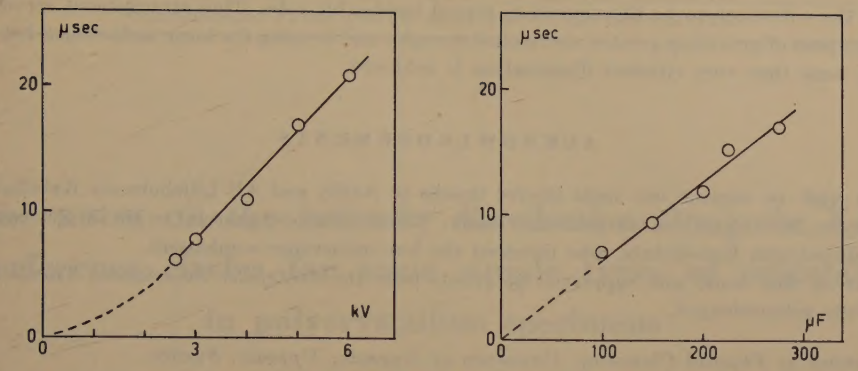


Fig. 6. Flash duration time as a function of voltage at 275 μF (left) and as a function of capacity at 5 kV (right).

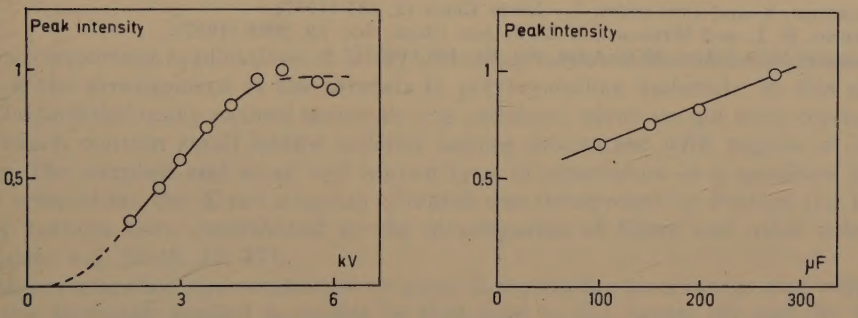


Fig. 7. Peak light intensity obtained from oscillograms as a function of voltage at 275 μF (left) and as a function of capacity at 5 kV (right).

From this table it is seen that it has been possible to construct a fast flash photolysis apparatus which will at the same time permit the use of high electrical energies. Compared to our high capacity lamp (1) it gives higher intensities due both to the shorter flash duration time and the shorter length of the lamp. It is also seen that it has been possible to use about the same amount of electrical energy per unit cuvette length as for the high capacity lamp. With the short discharge time, this means that the lamp is able to stand very high mechanical stresses. It is obvious that by a proper choice of dimensions this type of lamp can be made to suit widely different experimental requirements. It therefore forms a very valuable complement to our high capacity flash photolysis apparatus.

SUMMARY

A fast flash photolysis apparatus for high electrical energies (up to 7500 J) is described. Short flash duration times (5–25 μsec) were achieved by reducing the inductance of the discharge circuit to a minimum. The discharge takes place in an annular space outside the transparent quartz lamp

tube. The substance to be illuminated is placed inside this tube. This arrangement serves the dual purpose of providing greater mechanical strength and keeping the lamp inductance low and at the same time very efficient illumination is achieved.

ACKNOWLEDGEMENTS

We wish to express our most sincere thanks to ASEA and AB Liljeholmens Kabelfabrik, Stockholm, for the gift of the condenser bank. We are also most grateful to Mr. B. Zetterstedt, AB Liljeholmens Kabelfabrik, who designed the low inductance condensers.

Part of this work was supported by grants from the *Rockefeller Foundation*. This is most gratefully acknowledged.

Institute of Physical Chemistry, University of Uppsala, Uppsala, Sweden.

REFERENCES

1. Claesson, S. and Lindqvist, L., Arkiv Kemi *11*, 535 (1957).
2. Strong, R. L. and Willard, J. E., J. Am. Chem. Soc. *79*, 2098 (1957).
3. Ramsay, D. A., Ann. N.Y. Acad. Sci. *67*, 485 (1957).

Tryckt den 28 oktober 1957

Uppsala 1957. Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB

ARKIV FÖR KEMI Band 12 nr 2

Communicated 5 June 1957 by Arne Fredga and Gunnar Hägg

Some notes on the intensity distribution along the X-ray interference circles for some simple types of orientation in polycrystalline specimens

By P.-H. Lindgren

With 11 figures in the text

Some important applications of X-ray scattering methods deal with the determination of the arrangement of the crystals in polycrystalline materials. In this group may be included many natural materials (e.g. cellulose) which are not truly crystalline but which contain small lattice ordered regions intermixed with regions of lower order. The simplest and most well known type of orientation in a specimen is the fibre orientation, the X-ray diagram of which was interpreted by Polanyi [1]. Later many authors have contributed to the investigation of fibres and other oriented materials, e.g. [2–13, 15, 17].

This investigation was occasioned by some X-ray studies on neoprene and cellulose and the approach applied is similar to that used in the papers [6] and [9]. More complex types of orientations have been discussed by Sisson [12, 13] and Preston [17] among others. Some text-books treating orientation problems are for example references [15–18].

In this paper some effects of the state of orientation in the specimen upon the intensity of the scattered radiation have been investigated with the view of characterizing natural oriented materials and of interpreting their X-ray diagrams. The results might also be used for other purposes, e.g. to estimate intensity corrections to X-ray powder diagrams if the specimens have not been obtained in a completely random state of order. Only the intensity factors which are due to the orientation of the crystals in a polycrystalline specimen are considered. When X-ray diagrams are mentioned in this paper they refer to a set up with a plane photographic film or plate normal to the primary beam but the recording method will not be discussed. Unless otherwise stated it is also assumed that a rotationally symmetric axis of the specimen is normal to the primary beam.

General considerations

In X-ray experiments on the orientation in some neoprene materials [14], the crystallite order in a fibre-oriented specimen was related to a frequency function $N(\varphi)$ defined in the following way. A reference sphere (Fig. 1) is assumed with the specimen at the center and with a unit radius, large in relation to the dimensions of the speci-

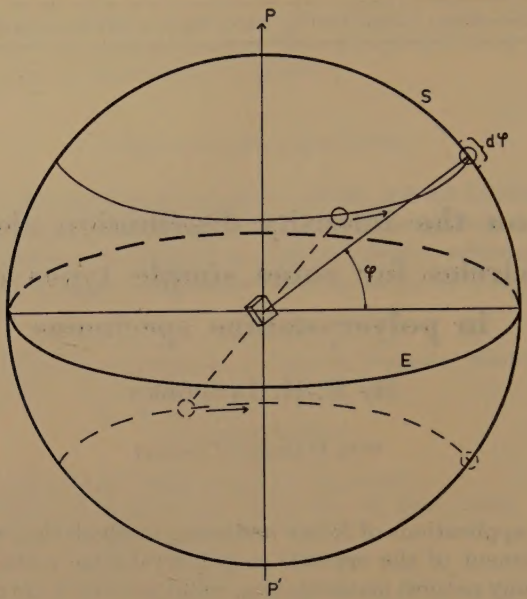


Fig. 1. The reference sphere.—The points (O) corresponding to the normal intersections with the reference sphere are displaced, parallel to the equator E, to the meridian S. The angle along S between the equator and the displaced points is φ. $P\,P'$ is the fibre axis.

men. The intersections between the fibre axis and the reference sphere are called the poles of the sphere, and the great circle normal to the fibre axis is denoted the equator. The position of a set of parallel planes in the specimen may be defined by the coordinates on the sphere of one of the diametrically situated intersection points between the sphere and the normal of the set of planes. For the whole specimen, the distribution on the sphere of both the normal intersection points corresponding to a given crystallographic plane, is shortly denoted as the distribution of the plane considered. If the specimen is rotationally symmetric, which is the case with fibre-oriented specimens, it is possible to use only one position variable. The distribution of points on the sphere is described by the function $N(\varphi)$, chosen in such a way that $N(\varphi)\,d\varphi$ gives the fraction of the total number, n_0, of the normal interception points (shortly points) which fall within a zone $d\varphi$ parallel with the equator at an angular distance φ from the equator of the sphere. From this definition it also follows that

$$2\int_0^{\frac{\pi}{2}} N(\varphi)\,d\varphi = 1. \tag{1}$$

It is of course not quite correct to use the integral symbol in a case dealing with a limited number of discrete points but here it can hardly cause misunderstanding.

In dealing with rotationally symmetric specimens the most important planes are usually those which tend to a position parallel with the specimen axis. These planes often give strong reflections and the maxima on the interference circles are obtained at the equator of the X-ray diagrams which facilitates measurements. When the specimen is rotationally symmetric it may simply be assumed that the intersection

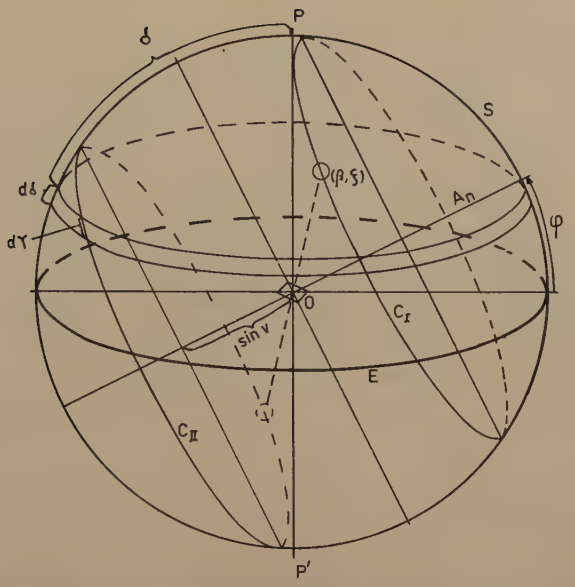


Fig. 2. Sketch of a case for an arbitrary plane (at O). A_n, forming an angle φ with the equator E, is the normal to a plane tending to parallelism with the fibre axis; (β,ζ) is one of the normal intersection points corresponding to the arbitrary plane, the other intersection point is diametrically situated. On rotation around A_n the point (β,ζ) and its diametrical points are displaced along the circles C_{I} and C_{II}. The circles intersect the zone $d\delta$ at four elements $d\gamma$ (one marked in the figure). PP' is the pole axis of the reference sphere, δ the angle between the zone $d\delta$ and P and S is the meridian to which all the normals A_n are collected.

points are collected along one meridian, S, on the sphere (Fig. 1). If it is assumed that the frequency function $N_A(\varphi)$ is determined for such a plane, A, which tends to parallelism with the fibre axis and that the points corresponding to A are collected along the meridian S, the situation for an arbitrary plane, which may be denoted by R, is schematically shown in Fig. 2. In the following it is assumed that the number of R-planes in a crystallite is the same as the number of A-planes (which is not always true). The position of the normal, R_n, to the plane R, in relation to the normal, A_n, to the plane A, in the same crystallite may be defined by two angles β and ζ chosen in a suitable way. The angles β and ζ are given from the crystallographic data of the specimen. If the normal to the plane A is fixed (φ fixed) it is seen that the plane A may be rotated around the normal and consequently the points on the sphere corresponding to the general plane move along two circles, C_{I} and C_{II}, which lie symmetrically with respect to the center of the sphere and which are determined by the angles β and ζ. The arbitrary plane corresponds to one point on one of the circles and to one diametrical point on the other circle. If φ is varied, the circles C_{I} and C_{II} retain their positions with regard to the normal to the plane A and all points on the circles C_{I} and C_{II} move along circles the planes of which are parallel to the meridian plane S.

For a number, $n_0 \cdot N_A(\varphi)d\varphi$, of points, corresponding to the plane A, within a small interval $d\varphi$ of the meridian S, the corresponding points from the plane R will be distributed along the circles C_{I} and C_{II} according to some function $F_A(\varphi,\gamma)$ where γ is an angle along the circles C_{I} and C_{II}, measured from a suitable origin. The number

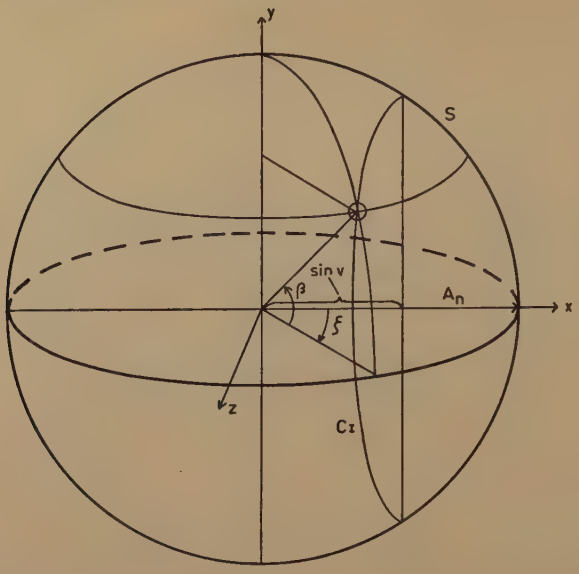


Fig. 3. Illustration of the coordinates (β,ζ) for the normal intersection point corresponding to the general plane. The coordinate system x,y,z according to the text. The angle ζ refers to a great circle containing the normal A_n and the z-axis (in the figure A_n is drawn along the x-axis), and β refers to a great circle normal to the first-mentioned one. The positive directions of the angles are indicated by arrows in the figure. The circle C_I with its centre at the distance sin v from the centre of the sphere is also marked in the figure.

of points corresponding to the plane R, within a zone $d\delta$ parallel with the equator and at an angular distance δ from the upper pole of the sphere is now to be calculated. For this purpose it is suitable to normalize the function $F(\varphi,\gamma)$,

$$\int_0^{2\pi} F_A(\varphi,\gamma)\, d\gamma = 1. \qquad (2)$$

Thus the expression, $F_A(\varphi,\gamma)\, d\gamma$, gives the fraction within the interval $d\gamma$ of the total number of points distributed along the circle considered. It is seen that the contribution to the number of points within a zone $d\delta$, from the points along one of the circles C is proportional to a sum of two terms of the form $F_A(\varphi,\gamma_i)d\gamma_i$; γ_i are the γ-values at the intersections of the zone $d\delta$ and the circle C and $d\gamma_i$ that part of the circle which falls within zone $d\delta$. As the distribution of points on the sphere is symmetrical with respect to the equator only the zones $d\delta$ on the upper half of the sphere are discussed in the following.

A rectangular coordinate system may be placed in the reference sphere (Fig. 3) with the origin at the center of the sphere, the positive y-axis upwards along the pole axis, and the x-axis in the intersection between the equator plane and the plane of the meredian S. The z-axis is normal to the xy-plane and its positive direction is chosen so as to give a right-hand system. The coordinate system is fixed in relation to the fibre. In this coordinate system the angle φ is counted positive from the positive x-axis towards the positive y-axis. The angles β and ζ refer to a coordinate system which is fixed in relation to a crystallite in the fibre (i.e. fixed with respect to A_n) and are chosen in the following way (Fig. 3). For simplicity let a crystallite in the

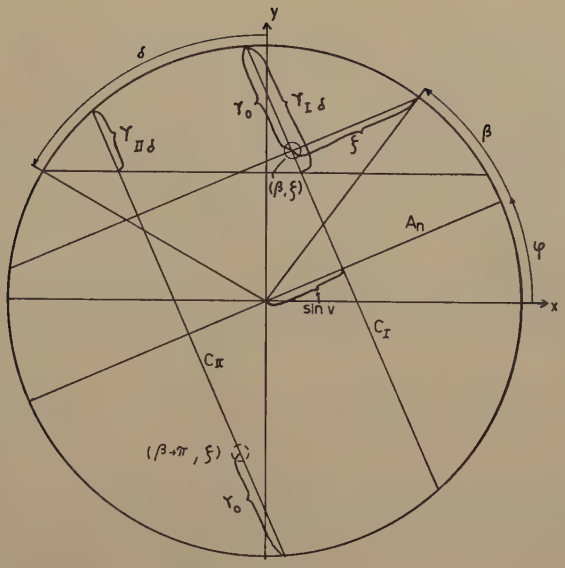


Fig. 4. Projection of the reference sphere on the xy-plane. The z-axis is directed upwards from the plane of the paper. A_n, sin v and the angles φ, β and δ lie in the plane of projection. The points (β,ζ) and $(\beta+\pi,\zeta)$ are the projections of the normal intersections corresponding to an arbitrary plane. The projections of the circles C_{I} and C_{II} are drawn and the projections of the angles γ_0 $\gamma_{\mathrm{I}\delta}$ and $\gamma_{\mathrm{II}\delta}$ along these circles are marked (signs not regarded). The projection of the circle determined by β and the projection of the angle ζ along this circle are also marked.

rotationally symmetric specimen be placed with its normal A_n to the plane A along the x-axis ($\varphi = 0$) and in such a way that the normal remains in the equatorial plane if the specimen is rotated around its axis of rotation. The angle β is chosen (with positive sign) from the positive x-axis (A_n) towards the positive y-axis and the angle ζ, in the same way, from the positive x-axis towards the positive z-axis. The coordinates of one of the normal intersection points corresponding to the arbitrary plane P are β and ζ and the coordinates of the diametrical point may be taken as $(\beta+\pi)$ and ζ. The position mentioned above may be referred to as the "normal position" of the crystallites in the specimen and the probability of a deviation from this position is determined by the functions $N_A(\varphi)$ and $F_A(\varphi,\gamma)$. If the crystallite is turned around the z-axis, i.e. φ is changed, β and ζ are to be measured in the coordinate system the "equatorial plane" of which is determined by the z-axis and A_n (cf. Fig. 4). The distance from the planes of the circles C_{I} and C_{II} to the center of the sphere is denoted $|\sin v|$ and is related to the angles β and ζ by the relation

$$\sin v_{\mathrm{I}} = \cos\beta\cos\zeta$$

for the circle C_{I} and by

$$\sin v_{\mathrm{II}} = \cos(\pi+\beta)\cos\zeta = -\sin v_{\mathrm{I}}$$

for the circle C_{II}. Sin v is positive if the plane of the corresponding circle (C_{I} or C_{II}) intersects the positive x-axis.

By a straightforward calculation the following expression for $d\gamma$ in radians is obtained,

$$d\gamma = \frac{\sin\delta\, d\delta}{\sqrt{\sin^2\delta - \sin^2\varphi + 2\sin v\cos\delta\sin\varphi - \sin^2 v}}, \tag{3}$$

where $\sin v$ is positive or negative. From Eq. (3) the γ-values (in $F_A(\varphi,\gamma)$) may be calculated by integration between the proper limits. Integration of Eq. (3) between the limits δ_1 and δ_2 is easily made after the substitution

$$t = \cos\delta - \sin\varphi\sin v. \tag{4}$$

If the values of δ_1 and δ_2 are chosen at the intersection between the great circle in the xy-plane and one of the circles C_{I} or C_{II}, the denominator of $d\gamma$ (Eq. (3)) tends towards zero but it can be shown that the integral exists. The following expression for γ is obtained:

$$\gamma = \arccos\frac{\cos\delta_2 - \sin\varphi\sin v}{\cos\varphi\cos v} - \arccos\frac{\cos\delta_1 - \sin\varphi\sin v}{\cos\varphi\cos v}. \tag{5}$$

The contribution to the number of points, corresponding to the plane R, within the zone $d\delta$ from that part of the specimen which has its A points within the interval $d\varphi$ on the meridian S, can be written as a sum of four terms, two terms from each of the circles C_{I} and C_{II}. The sum may be written

$$\frac{n_0}{2} N_A(\varphi)\, d\varphi \sum_{i=1,2,3,4} F_A(\varphi,\gamma_i)\, d\gamma_i.$$

The factor $\frac{1}{2}$ is introduced because the number $n_0 N_A(\varphi)d\varphi$ includes both the normal interception points corresponding to one plane A, and each circle C corresponds to one point. By integrating the terms in this sum over the intervals of φ for which the circles C_{I} and C_{II} intersect the zone $d\delta$, the total number of points within the zone $d\delta$ corresponding to the arbitrary plane can be obtained.

Denoting by $M_R(\delta)$ the normalized frequency function for the plane R and using Eq. (3) the following equation is obtained where $\sin\varphi_1 = \sin(v-\delta)$ and $\sin\varphi_2 = \sin(v+\delta)$; $(|\varphi| \leqslant \frac{1}{2}\pi)$:

$$\begin{aligned} n_0 M_R(\delta)\, d\delta = \\ = \tfrac{1}{2} n_0 d\delta \Big[\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \{N_A(\varphi)[\sin\delta(\sin^2\delta - \sin^2\varphi + 2\sin v\cos\delta\sin\varphi - \sin^2 v)^{-\frac{1}{2}}] \sum_{i=1,2} F_A(\varphi,\gamma_i)\}\, d\varphi + \\ + \int_{-\varphi_1}^{-\varphi_2} \{N_A(\varphi)[\sin\delta(\sin^2\delta - \sin^2\varphi - 2\sin v\cos\delta\sin\varphi - \\ - \sin^2 v)^{-\frac{1}{2}}] \sum_{i=3,4} F_A(\varphi,\gamma_i)\}\, d\varphi \Big] \end{aligned} \tag{6}$$

n_0 is a constant and $d\delta$ is a constant for each zone $d\delta$. The circle C_{I} corresponds to

$$\sin v_{\mathrm{I}} = \cos\beta\cos\zeta = \sin v$$

which may be positive or negative, and the circle C_{II} corresponds to

$$\sin v_{\mathrm{II}} = \cos(\beta+\pi)\cos\zeta = -\sin v,$$

i.e. the first integral refers to C_I and the second to C_{II}. The denominator for $d\gamma$ (Eq. (3)) tends towards zero at the limits of integration when the circles C_I and C_{II} become tangents to the zone $d\delta$ at the intersections between the great circle in the xy-plane and the circles C_I and C_{II}. However, as $d\gamma$ and φ are limited the integrals in Eq. (6) exist, provided that the functions $N_A(\varphi)$ and $F_A(\varphi,\gamma)$ are always limited, which is a reasonable assumption. The limiting cases will be considered later on. In the discussion above it was assumed that the plane A is oriented mainly parallel with the specimen axis but Eq. (6) could be applied also for a frequency function $N_R(\varphi)$ corresponding to an arbitrary plane R if the function $F_R(\varphi,\gamma)$, corresponding to that plane, could be determined.

According to Eq. (6) any frequency function $M_R(\delta)$ may be calculated if a function $N_A(\varphi)$ and a corresponding function $F_A(\varphi,\gamma)$ are known. Alternatively an unknown function $F_A(\varphi,\gamma)$ is defined by the integral equation (6) if two frequency functions $N_A(\varphi)$ and $M_R(\delta)$ for different planes are known.

Usually it might be easier to determine experimentally two frequency functions $N_A(\varphi)$ and $M_R(\delta)$ than the function $F_A(\varphi,\gamma)$. Eq. (6) then could be first applied to define a function $F_A(\varphi,\gamma)$ which, again utilizing Eq. (6), could be used to calculate any frequency function $M_R(\delta)$. The integral equation seems to be somewhat unwieldy but there is also the possibility to guess a function $F_A(\varphi,\gamma)$ and to test it numerically for a known function $M_R(\delta)$.

The fibre orientation

For an ideal fibre orientation, one of the axes (which here is assumed to be one of the edges of the unit cell in the crystallites) is oriented more or less parallel to the fibre axis, and the directions of the other crystallographic axes are oriented at random. In this case the distribution of the intersection points of the oriented axis with the reference sphere should be the same as the distribution of the normal intersections for a plane normal to the oriented axis (cf. [6]) and if that distribution was known the distribution for any plane could be calculated from Eq. (6) by using the constant value $\frac{1}{2}\pi$ for $F(\varphi,\gamma)$. For symmetry reasons it is also understood that the distributions will be equal among themselves for all planes in the crystallites which form equal angles with the oriented axis. For many natural fibre-oriented materials the intensities of the interferences from planes normal to the fibre axis are weak compared to the interferences from planes parallel to the fibre axis, and it may be difficult to obtain experimentally the distribution for a plane normal to the fibre axis. Therefore an attempt has been made to find an expression for a function $F_A(\varphi,\gamma)$ which would permit a reasonable approximation of the distribution of the other planes starting from the distribution of a plane A, parallel to the fibre-oriented crystallographic axis. To facilitate calculations it will be assumed that the crystallites have an orthorhombic system of axes. The plane A in this case may be one of the side planes of the unit cell. The other side planes of the unit cell may be B and C, B also tending to parallelism with the fibre axis and C to a position normal to the axis. Further, it is assumed that the distribution for the plane A can be approximated by a Gaussian frequency function having its maximum at the equator of the reference sphere.

It was mentioned previously that $N_B(\varphi)$ (denoting the frequency function for the B-plane) for a fibre-oriented specimen must be equal to $N_A(\varphi)$. As these were assumed to be Gaussian frequency functions it seems not unreasonable that $F_A(\varphi,\gamma)$

which is determined from Eq. (6) could be approximated by a Gaussian function. If this is assumed, $F_A(\varphi,\gamma)$ is symmetric with respect to its maximum which should be situated at the points on C_{I} and C_{II} determined by the angles β and ζ. These points on C_{I} and C_{II} are the limiting positions of the normal intersections corresponding to the arbitrary plane R which are obtained if the function $F_A(\varphi,\gamma)$ is successively sharpened. As pointed out before, all points on C_{I} and C_{II} keep their positions in relation to the great circle in the xy-plane if φ is varied. When the position of the maximum of $F(\varphi,\gamma)$ is settled it is suitable to use the γ-value of this point as the origin in calculating the γ-values in Eq. (6).

It is seen from symmetry that the numerical values of the angles along the circles C_{I} and C_{II} from the great circle in the xy-plane to the above-mentioned maxima on the circles C_{I} and C_{II} are equal; these angles are denoted γ_0 (cf. Fig. 4). The positive direction is chosen towards the same side of the xy-plane as the positive z-axis. The angles along the circles C_{I} and C_{II} to the zone $d\delta$ from the upper half ($y>0$) of the great circle in the xy-plane are denoted $\gamma_{\mathrm{I}\delta}$ and $\gamma_{\mathrm{II}\delta}$. It is easily seen (Fig. 4) that the interceptions between the zone $d\delta$ and the circles C_{I} and C_{II} lie symmetrically with respect to the great circle in the xy-plane, and the following expressions are obtained for the angles γ_1 to γ_4 (in Eq. (6)):

$$\left.\begin{array}{ll} \text{(a)} & |\gamma_1| = \big||\gamma_0| - |\gamma_{\mathrm{I}\delta}|\big| \\ \text{(b)} & |\gamma_2| = \big||\gamma_0| + |\gamma_{\mathrm{I}\delta}|\big| \\ \text{(c)} & |\gamma_3| = \big||\gamma_0| - |\gamma_{\mathrm{II}\delta}| \pm \pi\big| \\ \text{(d)} & |\gamma_4| = \big||\gamma_0| + |\gamma_{\mathrm{II}\delta}| - \pi\big| \end{array}\right\} \tag{7}$$

(for γ_3 $+\pi$ is chosen if $|\gamma_{\mathrm{II}\delta}| > |\gamma_0|$ and $-\pi$ if $|\gamma_{\mathrm{II}\delta}| < |\gamma_0|$).

As γ_0 is independent of the angle φ it may be determined for $\varphi = 0$ in which case it is obtained by integrating $d\gamma$ from $\delta_1 = v$ to $\delta_2 = \frac{1}{2}\pi - \beta$. According to Eq. (5) we have

$$\gamma_0 = \arccos \frac{\sin\beta}{\cos v}. \tag{8}$$

The angles $\gamma_{\mathrm{I}\delta}$ and $\gamma_{\mathrm{II}\delta}$ are obtained by integration between the angles $\delta_1 = \pm(\varphi - v)$ and $\delta_2 = \delta$. The limits are the same in both cases with the positive sign if $\varphi > 0$, but in one case v is positive and in the other negative, depending upon the values of β and ζ. Remembering the different signs of v for the two circles C_{I} and C_{II}, $\gamma_{\mathrm{I}\delta}$ and $\gamma_{\mathrm{II}\delta}$ may be written in the same form denoted by γ_δ.

$$\gamma_\delta = \arccos \frac{\cos\delta - \sin\varphi \sin v}{\cos\varphi \cos v}. \tag{9}$$

The distributions for the planes B and C are to be calculated numerically from the frequency function $N_A(\varphi)$ for the A-plane. For the B-plane it is seen that β is equal to 0 and ζ equal to $\frac{1}{2}\pi$ and for the C-plane β is $\frac{1}{2}\pi$ which gives $\sin v$ equal to 0 for both cases i.e. the circles C_{I} and C_{II} coincide in a great circle on the sphere. For $\sin v$ equal to 0 Eq. (6) will be considerably simplified. Thus we have the same integration limits for the integrals in Eq. (6) and the trigonometric expressions in the integrands also become the same. Eq. (6) may be transformed by the substitution

$$\sin u = \sin\varphi / \sin\delta \tag{10}$$

and written

$$M(\delta) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} [N_A(\varphi(u)) (\sin\delta/\cos\varphi(u)) \sum_{i=1,2,3,4} F_A(\varphi(u), \gamma_i(u))] \, du, \qquad (11)$$

where γ_1 to γ_4 are obtained from Eqs. (7), (8) and (9). In this equation $\cos\varphi(u)$ becomes 0 when both δ and u are equal to $\frac{1}{2}\pi$, for which case the value of the integral has to be specially considered.

The frequency function $N_A(\varphi)$ was assumed to be a Gaussian function which may be written

$$N_A(\varphi) = (h/\sqrt{\pi}) \exp(-h^2\varphi^2). \qquad (12)$$

φ is given in radians and h is a parameter. It was further assumed that

$$2\int_0^{\frac{\pi}{2}} N_A(\varphi) \, d\varphi = 1.$$

This cannot be quite true for Eq. (12) but the error introduced in this way is often small. If those parts of the curve are neglected for which the ordinate is less than 1 per cent of the maximum ordinate, the error is about 0.14 per cent. For h equal to 5, which corresponds to a width of the peak at half its maximum height of about 0.33 radians or 19°, the ordinate becomes 1 per cent of the maximum at a φ-value of about 0.43.

(*a*) *The B-plane.*

The frequency function for the plane B is known and therefore can be used to check an approximation for the function $F_A(\varphi,\gamma)$ which then can be used to calculate according to Eqs. (6) or (11) the frequency functions for other planes from an experimentally determined function $N_A(\varphi)$. In the following the calculated frequency functions will be denoted by $M(\delta)$, defined in analogy with the functions $N(\varphi)$ and indexed for the plane. The known functions are denoted by $N(\varphi)$. For a given zone δ is equal to $(\frac{1}{2}\pi - \varphi)$ and for the B-plane we have

$$M_B(\tfrac{1}{2}\pi - \varphi) = N_A(\varphi).$$

The function $F_A(\varphi,\gamma)$ was assumed to be of the same type as $N_A(\varphi)$ (or $M_B(\delta)$) and in this case (B-plane) with its maximum on the equator of the reference sphere ($\gamma_0 = \frac{1}{2}\pi$). Further, it seems reasonable that the distribution should be sharpest for $\varphi = 0$ and gradually broaden with increasing φ. However, the first approximation tried was

$$F_A(\varphi,\gamma) = N_A(\gamma) = M_B(\tfrac{1}{2}\pi - \gamma), \qquad (13)$$

where any broadening effects are neglected; γ is measured from the maximum ordinate of the functions.

The numerical calculations of the frequency curves, for all cases, were usually made with the intervals in δ equal to 0.1. In some cases smaller intervals were chosen near the maxima of the frequency curves. For each δ five to ten points of the integrand curve were calculated (the number of points calculated depending upon the shape of the integrand curve) and the integral was determined according to the trapezoidal rule.

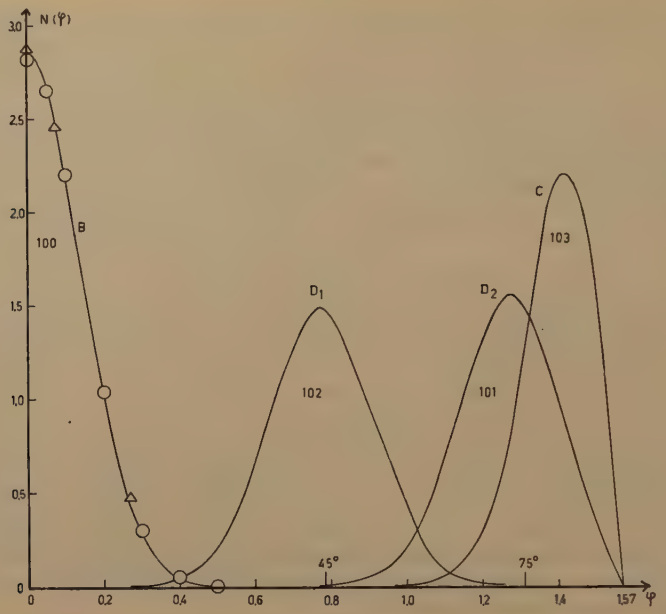


Fig. 5. Some frequency curves, $N(\varphi)$, for different planes in a fibre-oriented specimen calculated from $N_A(\varphi) = (5/\sqrt{\pi}) \exp(-25\varphi^2)$ (the circular dots).

B the calculated curve for the B-plane
C the calculated curve for the C-plane
D_1 the calculated curve for a plane with $\beta = 45°$ ($\zeta = 90°$)
D_2 the calculated curve for a plane with $\beta = 75°$ ($\zeta = 90°$)

The triangular dots are calculated for the B-plane from the curve C. The two β-values are marked on the φ-axis. The numbers written within the curves are the areas under the curves in relation to the area under the curve $N_A(\varphi)$ ($= 100$).

In this case the numerical calculation was first tried with h of Eq. (12) equal to 5. The values of γ_1 and γ_4 are the same and the values of γ_2 and γ_3 are so large that the values of $F_A(\gamma)$ for these points could be neglected ($|\gamma_2|$ and $|\gamma_3| \geqslant \frac{1}{2}\pi$). The limiting condition, $\cos \varphi(u)$ equal to 0 (cf. Eq. (11)), does not matter here because $N_A(\varphi(u))$ is so narrow that its value is negligible for $\varphi(u)$ equal to $\frac{1}{2}\pi$. The result is given in Table 1 and in Fig. 5 (the curve B). It is seen that the agreement is satisfactory for most practical purposes.

Table 1. Comparison between ideal (N_A) and calculated (M_B) values of a frequency function for a fibre specimen.

$$N_A(\varphi) = (5/\sqrt{\pi}) \exp(-25\varphi^2)$$
$$F_A(\gamma) = N_A(\gamma)$$

φ radians	0.00	0.07	0.17	0.27	0.37	0.47
$N_A(\varphi)$	2.821	2.496	1.369	0.456	0.092	0.011
$M_B(\frac{1}{2}\pi - \varphi)$	2.85	2.51	1.37	0.44	0.09	0.01

The calculation was also tried with h in Eq. (11) equal to 2 but in this case the agreement was not good. The result is given in Table 2.

Table 2. Comparison between ideal (N_A) and calculated (M_B) values of a frequency function for a fibre specimen.

$$N_A(\varphi) = (2/\sqrt{\pi}) \exp(-4\varphi^2)$$

$$F_A(\varphi,\gamma) = [(2-p|\varphi|)/\sqrt{\pi}] \exp[-(2-p|\varphi|)^2\gamma^2]$$

φ radians	0.00	0.07	0.27	0.47	0.57	0.67	0.97
$N_A(\varphi)$	1.128	1.107	0.843	0.466	0.308	0.187	0.026
$M_B(\frac{1}{2}\pi-\varphi)$							
$p=0$	1.22	1.19	0.853	0.439		0.151	0.011
$p=0.5$	1.12	1.10	0.83		0.31		0.03
$p=1$	1.03						

As the next step a function $F_A(\varphi,\gamma)$, having the following form, was tried

$$F_A(\varphi,\gamma) = [(h_0 - p|\varphi|)/\sqrt{\pi}] \exp[-(h_0 - p|\varphi|)^2\gamma^2]. \quad (14)$$

h_0 and p are constants. Obviously this expression corresponds to a Gaussian frequency function where h is a linear function of $|\varphi|$ which decreases when $|\varphi|$ increases. In this case h_0 was chosen equal to 2 and the values 1 and 0.5 were tried for p. The first attempt with h of Eq. (12) equal to 2 corresponds to a trial with p equal to 0. Only the maximum point of $M_B(\delta)$ was calculated with p equal to 1. The calculation was otherwise made in the same way as before and the result is also given in Table 2.

The maximum point of $M_B(\delta)$ was also calculated with h in $N_A(\varphi)$ equal to 5 and with $F_A(\varphi,\gamma)$ according to Eq. (14) with h_0 and p equal to 5 and 0.5 respectively. The value obtained was 2.826 against the theoretical value 2.821.

It seems from the values obtained that, with current assumptions, $F_A(\varphi,\gamma)$ according to Eq. (13) permits a fairly good approximation of the frequency functions for other planes, based upon the frequency function $N_A(\varphi)$, if this is comparatively narrow, i.e. if the fibre orientation is sharp. A better approximation which is applicable to considerably broader functions $N_A(\varphi)$ seems to be obtained by using Eq. (14) for $F_A(\varphi,\gamma)$ with h_0 equal to h in the function $N_A(\varphi)$ (i.e. $N_A(\gamma) = F_A(0,\gamma) = M_B(\frac{1}{2}\pi-\gamma)$) and with p equal to 0.5, but for sharp orientations the difference between the approximations obtained with Eqs. (13) and (14) respectively is not important. It should of course be possible to find other approximations of $F_A(\varphi,\gamma)$. For example, it seems not unlikely that this function for φ equal to 0 would be sharper than $N_A(\varphi)$, that the parameter h should not be a linear function of φ and that the function $F_A(\varphi,\gamma)$ for φ equal to $\frac{1}{2}\pi$ should correspond to a rotationally symmetric distribution. On the other hand such a function $F_A(\varphi,\gamma)$ (retaining the form previously assumed) would necessitate the limits $\pm\infty$ in the normalizing equation (Eq. (2)), permitting $F_A(\varphi,\gamma)$ to be stretched out over many turns around the circles C, each turn giving a contribution to the zones $d\delta$. The above treatment of the frequency functions is obviously not exhaustive, however, the empirical approximations found for the function $F_A(\varphi,\gamma)$ are in a simple way related to an experimentally determinable function $N_A(\varphi)$ and a complete discussion of the problem was considered beyond the scope of this investigation.

(*b*) *The C-plane.*

When an approximation for $F_A(\varphi,\gamma)$ has been obtained, it may be of some interest to calculate the frequency function $M_C(\delta)$ for a plane which tends to a position normal to the fibre axis. In this case only the approximations

$$N_A(\varphi) = (5/\sqrt{\pi}) \exp(-25\,\varphi_2) \tag{12a}$$

and

$$F_A(\varphi,\gamma) = N_A(\gamma) \tag{13}$$

were applied. As already mentioned, $\sin v$ is equal to 0 and γ_0 is also 0. Calculation of the values γ_1 to γ_4 shows that $|\gamma_1|$ is equal to $|\gamma_2|$ and that γ_3 and γ_4 may be neglected because their values are so large that $F_A(\gamma)$ becomes vanishingly small for those zones which are to be considered in the calculation of $M_C(\delta)$. The result of this calculation is shown in Fig. 5 (the curve C).

A check of the result may be obtained by calculating $N_A(\varphi)$ from the $M_C(\delta)$ distribution found, under the assumption that $F_C(\varphi,\gamma)$ is rotationally symmetric and thus has the constant value $\frac{1}{2}\pi$. In this calculation it is convenient to change the notation as follows:

$$M_C(\tfrac{1}{2}\pi - \varphi) = N_C(\varphi),$$

$$N_A(\tfrac{1}{2}\pi - \delta) = M_A(\delta),$$

i.e. the known frequency function is denoted by $N(\varphi)$ and the function which is to be calculated by $M(\delta)$, both functions being indexed for the corresponding plane. Again Eq. (11) may be applied but with $N_C(\varphi)$ instead of $N_A(\varphi)$ and with $F_C(\varphi,\gamma)$ a constant. The calculation of $M_A(\delta)$ from $N_C(\varphi)$ was made for three points which are also plotted in Fig. 5. In view of the errors involved in the numerical calculation the agreement may be considered satisfactory.

In the calculation of the maximum point of $M_A(\delta)$ from $N_C(\varphi)$ a case is encountered where both δ and u are equal to $\frac{1}{2}\pi$, i.e. $\cos\varphi(u)$ is 0. The value of $N_C(\varphi)$ (as of all frequency functions) should tend towards 0 at the poles of the reference sphere, because the density of the normal intersection points has a limited value also at these points. Then it ought to be possible to extrapolate the curve obtained by plotting the product $N_C(\varphi)$ $(\sin\delta/\cos\varphi\,(u))$ against u to u equal to $\frac{1}{2}\pi$. This extrapolation was also made.

(*c*) *Oblique planes*

The frequency functions were also calculated for some oblique planes from an assumed function $N_A(\varphi)$ and the approximated function $F_A(\varphi,\gamma)$. By an oblique plane here is meant such a plane which is oriented neither parallel nor normal to the fibre axis. For a fibre oriented specimen the frequency function for a plane is independent of ζ and thus to simplify calculations ζ may be chosen equal to $\frac{1}{2}\pi$ in which case $\sin v$ is equal to 0 for arbitrary angles β. For oblique planes the angles γ_1 to γ_4 are generally not equal. The calculation was made under the assumptions (12a) and (13) for β equal to $\pi/4$ and $5\pi/12$ or 45° and 75°. The calculated distributions are plotted in Fig. 5 (the curve D_1 for $\beta = 45°$, D_2 for $\beta = 75°$).

All the frequency functions are symmetrical with respect to the equator of the reference sphere and, as the functions are normalized, a check of the calculations may be obtained by measuring the areas under the curves within the interval 0 to $\frac{1}{2}\pi$ for φ or δ. These areas should be equal for all planes. The values of the areas in rela-

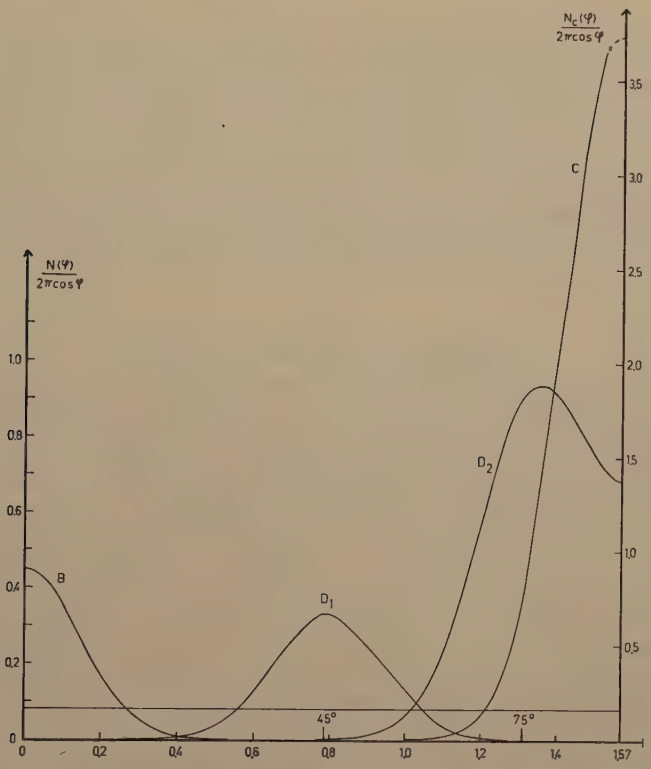


Fig. 6. The density of normal intersection points, $(N(\varphi)/2\pi\cos\varphi)$, at different φ-values calculated from the curves in Fig. 5. The notation of the curves is the same as in Fig. 5. The axis to the left gives the values for the curves B, D_1 and D_2 and the axis to the right $(N_c(\varphi)/2\pi\cos\varphi)$ corresponds to the curve C which is uncertain at the pole ($\varphi = 1.57$) but probably is like the dotted line. The straight line gives the density of points for a random distribution. The β-values for D_1 and D_2 are marked on the φ-axis.

tion to the corresponding area of $N_A(\varphi)$ ($=100$) are written within the curves in Fig. 5. It is seen that they agree within about 3 per cent which may be taken as a limit of error (probably largest for the plane C) of the calculations in this special case.

From the curves in Fig. 5 the density of points within the zones is easily obtained by dividing the ordinate values of the curves by $2\pi\cos\varphi$. Curves for the density of points against φ (or δ) calculated from Fig. 5 are shown in Fig. 6 (notation in the same way as in Fig. 5). The straight line parallel to the x-axis gives the density of points for a randomly oriented specimen. The intensity of the radiation scattered to an element of an X-ray interference circle is proportional to the amount of material scattering to that element, and the curves in Fig. 6 give an idea of how the intensity may vary for a fibre oriented specimen in relation to the intensity for an unoriented specimen. If the angle along an interference circle measured from the equator of the diagram to the element considered is denoted by α the known expression [1]

$$\sin\alpha = \frac{\sin\varphi}{\cos\theta} \qquad (15)$$

gives the relation between α, φ and θ for the primary beam normal to the fibre axis; θ is the glancing angle for the reflection. Obviously the actual intensities of the radiation scattered from different planes also depend upon other scattering factors which must be taken into account if the intensities in different interference circles are compared.

It is also seen from Fig. 6 that, for the planes forming oblique angles with the fibre axis, the maximum on the curve for the point density may be obtained at an angle φ which is not equal to β. The displacement from the expected φ-value is not very large for narrow frequency functions but still in some cases it may be suitable to take it into account.

A type of "semi-fibre" orientation

Rotationally symmetric specimens giving X-ray diagrams of the same type as fibre specimens do not necessarily have an ideal fibre orientation (cf. [9, 12]). Assuming the same type of crystallites as before it may occur that the frequency functions $N_A(\varphi)$ and $N_B(\varphi)$ for the two planes A and B are not identical. This type of orientation is here called a "semi-fibre" orientation. It is related to the selective uniplanar orientation according to Sisson [13]. Usually inequality of the functions $N_A(\varphi)$ and $N_B(\varphi)$ is a criterion of such a higher order orientation, i.e. an orientation determined by more than one condition. However, the opposite is not necessarily true, e.g. if the crystallites are placed within a cylindrical cell wall with one of the planes A or B parallel with the wall and the normal to the plane C parallel with the cell axis, the functions $N_A(\varphi)$ and $N_B(\varphi)$ may be equal for a specimen containing many cells but still such a specimen is not fibre oriented.

If an approximation of the functions $F(\varphi,\gamma)$ similar to that used for the fibre diagram is made for a case where $N_A(\varphi)$ and $N_B(\varphi)$ are different, the following expressions are obtained

$$F_A(0,\gamma) = N_B(\gamma), \tag{16a}$$

$$F_B(0,\gamma) = N_A(\gamma). \tag{16b}$$

The functions F_A and F_B may be approximated according to Eq. (14) where the parameter h_0 is determined from the relations (16) ($N_A(\varphi)$ and $N_B(\varphi)$ assumed to be Gaussian frequency functions) but where p can be given a suitable value.

A numerical calculation was made for the following case. $N_A(\varphi)$ and $N_B(\varphi)$ were assumed to be Gaussian frequency functions according to Eq. (12) with h equal to

Table 3. Comparison between ideal (N_B) and calculated (M_B) values of a frequency function for a "semi-fibre" specimen.

$N_A(\varphi) = (5/\sqrt{\pi}) \exp(-25\varphi^2)$

$N_B(\varphi) = (2/\sqrt{\pi}) \exp(-4\varphi^2)$

$F_A(\varphi,\gamma) = [(2-0.5|\varphi|)/\sqrt{\pi}] \exp[-(2-0.5|\varphi|)^2\gamma^2]$

φ radians	0	0.07	0.27	0.58	0.87
$N_B(\varphi)$	1.129	1.112	0.831	0.312	0.055
$M_B(\frac{1}{2}\pi-\varphi)$	1.11	1.10	0.83	0.32	0.064

5 for $N_A(\varphi)$ and equal to 2 for $N_B(\varphi)$. A frequency function $M_B(\delta)$ (denoting as previously a calculated frequency function for the plane B) was determined starting from the function $N_A(\varphi)$ and assuming $F_A(\varphi,\gamma)$ according to Eq. (14) with h_0 equal to 2 and p equal to 0.5. The angle γ_0 is equal to $\frac{1}{2}\pi$ and sin v is 0. The result is given in Table 3 together with the corresponding values of $N_B(\varphi)$. Obviously if the assumptions hold, the approximations applied give an agreement which may be considered satisfactory from a practical point of view. It should be noticed that the parameter p may be different in the functions $F_A(\varphi,\gamma)$ and $F_B(\varphi,\gamma)$. For the special case above the maximum of $N_A(\varphi)$ was calculated from $N_B(\varphi)$ and $F_B(\varphi,\gamma)$, for the p-values 0.5 and 1; the result was 2.95 and 2.86 respectively, against the correct value 2.82.

Remarks on the previous discussion

From the preceding treatment it is seen that, with the assumptions made, the fibre orientation can be characterized by one experimentally determinable frequency function, $N_A(\varphi)$ for a plane which tends to parallelism with the fibre axis (cf. [6, 9]). From $N_A(\varphi)$ another function $F_A(\varphi,\gamma)$ (Eq. (14)) may be approximated which permits the calculation of frequency functions $N_R(\varphi)$ for any plane.

Between the two frequency functions the approximate relation

$$N_A(\gamma) = F_A(0,\gamma)$$

was found which determined one of the parameters, h_0, in Eq. (14). It then remained to adjust the other parameter, p. It has been assumed that $N(\varphi)$ is a Gaussian frequency function. This may not be true always but it has been shown (e.g. Arlman and Goppel [17], p. 277) that the Gaussian function in some cases is a good approximation for $N_A(\varphi)$. By numerical calculations an assumed $F_A(\varphi,\gamma)$ function may be checked, and the parameter p determined, but this has been done only for comparatively narrow functions $N_A(\varphi)$. However, it seems that for the Gaussian case the empirical approximation found for $F_A(\varphi,\gamma)$, possibly with some adjustments of the parameter p, may be accepted as a reasonable working approximation for most practical purposes. In case the Gaussian approximation for $N_A(\varphi)$ may not be applied, but the function still has a similar shape with one maximum, it seems probable that the function $F_A(\varphi,\gamma)$ would be like $N_A(\varphi)$, but the approximation should be investigated specially.

For the rotationally symmetric "semi-fibre" specimens discussed above, it was found that under certain assumptions they might be defined, in a similar manner as the fibre specimens, by two experimentally determinable frequency functions $N_A(\varphi)$ and $N_B(\varphi)$, for two planes tending to parallelism with the specimen axis. The functions $N_A(\varphi)$ and $N_B(\varphi)$ are related to two other functions $F_A(\varphi,\gamma)$ and $F_B(\varphi,\gamma)$ (Eq. (14)) according to the approximate relations

$$N_A(\gamma) = F_B(0,\gamma),$$
$$N_B(\gamma) = F_A(0,\gamma).$$

The functions $F_A(\varphi,\gamma)$ and $F_B(\varphi,\gamma)$ may be used to calculate a frequency function $N_p(\varphi)$ from $N_A(\varphi)$ or from $N_B(\varphi)$. The parameters in the functions $F(\varphi,\gamma)$ were chosen in the same way as for the fibre diagram. Both $N_A(\varphi)$ and $N_B(\varphi)$ were assumed to be Gaussian functions, which may be reasonable. However, since speci-

mens of higher order rotational symmetry have not been investigated as much as the fibre specimens, the assumptions made, necessitate caution in practical applications until an estimation of the errors introduced has been carried through. If the functions $N_A(\varphi)$ and $N_B(\varphi)$ are not Gaussian the conditions might be about the same for this case as for the fibre specimens. It is obvious that specimens with orientation of higher order may be complicated in many ways and that X-ray diagrams from such specimens must be interpreted with caution.

The assumption of an orthorhombic cell, i.e. of a right angle between the planes A and B, should not influence the applicability of the calculations for a fibre oriented specimen. For the other type of orientation discussed the approximation of the functions $F_A(\varphi,\gamma)$ and $F_B(\varphi,\gamma)$ from the functions $N_A(\varphi)$ and $N_B(\varphi)$ should be changed if the angle between the planes A and B is considerably different from $\frac{1}{2}\pi$.

Some other types of orientation, not considered here, have been discussed in the literature [13]. It is understood that an approach similar to that used in this paper might also be adopted for these other cases.

The experimental determination of the frequency functions $N(\varphi)$ for rotationally symmetric specimens

In a previous paper [14] it was shown that $N(\varphi)$ for a certain plane could be determined from the intensity distribution in the corresponding X-ray interference circle. For the case with the primary beam normal to the specimen axis the following expression was obtained (references in [14]).

$$N(\varphi) = \frac{I_\alpha \cdot 2\pi \cos\varphi}{I_0 p Q V \cos\theta}. \tag{17}$$

$N(\varphi)$ and φ have the same meaning as before, the other notations are as follows

I_0 = the intensity of the primary beam
I_α = the intensity of the radiation scattered to an element of the interference circle at the angle α measured along the circle from the equator of the diagram
V = the volume of scattering material
p = the multiplicity factor
Q = the theoretical scattering factor for the plane considered
θ = the glancing angle.

The angles α, φ and θ are connected by Eq. (15).

In an investigation of the crystallite orientation mainly the shape of the frequency curve is of interest and Eq. (17) may be written

$$N(\varphi) = K I_\alpha \cos\varphi, \tag{17a}$$

where K contains factors which are independent of the orientation of the crystallites and of φ. Obviously, with the primary beam normal to the axis of the crystallites, $N(\varphi)$ is obtained only for φ-values between the limits $\pm(\frac{1}{2}\pi - \theta)$. A well-known method to reach higher φ-values is to tilt the specimen axis in relation to the primary beam (e.g. Happey [18], p. 487), and this method may also be applied here. The case with the axis of the specimen tilted against the primary beam is shown schemati-

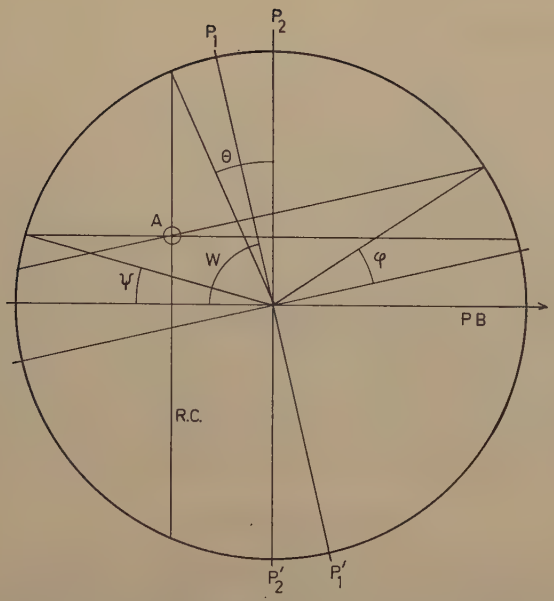


Fig. 7. Sketch of a case with the fibre axis ($P_1 P_1'$) at an oblique angle to the primary beam (P.B.). Projection on a plane containing the primary beam, P.B., and the pole axes, $P_1 P_1'$, and $P_2 P_2'$ of the spheres O_F and O_B (see text); w is the angle between the primary beam and the fibre axis. The angles φ, referring to the sphere O_F, and ψ, referring to the sphere O_B, and the projections of the corresponding circles are marked. The point A marks the projection of the intersection between the reflection circle, R.C., which is determined by θ, and the circles determined by φ and ψ.

cally in Fig. 7. Two concentric spheres having the same unit radius are assumed. One of these spheres, the sphere O_F, is fixed in relation to the specimen (fibres), its poles are determined by the axis of the specimen and φ and $N(\varphi)$ are related to this sphere. The other sphere, O_B, is fixed in relation to the primary beam. The equatorial plane of this sphere is defined in such a way that it contains the primary beam and is normal to the plane containing the primary beam and the axis of the rotationally symmetric specimen. The relative position of the two spheres may be determined by the angle w between the primary beam and the pole axis of O_F. The equator of the X-ray diagram, obtained on a plane film normal to the primary beam, is defined by the normal projection of the equator of the sphere O_B on the film. The intensity of the scattered radiation, in a segment of the interference circle at an angle α_B, measured from the equator of the diagram along the interference circle, which corresponds to the tilted specimen, depends upon the density of normal intersection points within the element of intersection between a zone $d\psi$ and the "zone of reflection". The zone $d\psi$ is parallel with the equator of the sphere O_B and situated at an angular distance ψ from the equator. The zone of reflection, determined by the angle θ, is concentric with the primary beam and contains the normal intersection points corresponding to planes which lie in position for reflection. The angles ψ, θ (and w) define an angle φ on the sphere O_F according to the relation (18). Applying the φ-value from Eq. (18), the intensity measured at α_B can be used for I_α in Eq. (17a) to give $N(\varphi)$. α_B, ψ and θ are also connected by Eq. (15) in the same way as α, φ and θ.

The following expressions are valid

$$N(\varphi) = K I_\alpha \cos \varphi, \tag{17a}$$

$$\sin \varphi = \sin \psi \sin w + \sin \theta \cos w, \tag{18}$$

$$\sin \psi = \sin \alpha_B \cos \theta. \tag{15}$$

K is a constant and α, ψ and φ are counted positive towards one of the poles (e.g. the upper one) and negative towards the other. If w is equal to $\frac{1}{2}\pi$ these relations become identical with those obtained with the primary beam normal to the specimen axis. For the special case $(\frac{1}{2}\pi - w)$ equal to θ, the values of $N(\varphi)$ are also obtained for the zones which lie around one of the poles of the reference sphere O_F. In this way it should be possible to obtain experimentally the previously mentioned function $N_C(\varphi)$ (p. 20) for a plane oriented normally to the specimen axis if the radiation scattered from this plane is strong enough to permit measurements. From this function, it should then be possible to obtain the distribution functions for all other planes in a fibre oriented specimen by applying a rotationally symmetric function $F_C(\varphi,\gamma)$ having the constant value $\frac{1}{2}\pi$. However, this has not been tried experimentally.

Spiral structures

Some types of rotationally symmetric crystallite arrangements which are often encountered in natural materials (e.g. wood) are spiral structures (e.g. [12, 15, 17]). Different kinds of such structures are possible, but only the simplest type, which may be visualized by a fibre oriented thread wound in a spiral, will be treated here. Also the treatment will be confined to a plane which is parallel to the fibre axis. The frequency function related to the fibre for such a plane, A, may in the same way as before be denoted by $N_A(\varphi)$. Model X-ray diagrams of the spiral structures mentioned may be obtained by setting the axis of a fibre specimen at an oblique angle to the primary beam and rotating it around an axis normal to the primary beam [12]. The diagram then corresponds to that obtained from a spirally oriented specimen set with the axis of the spiral normally to the primary beam. The case is schematically shown in Fig. 8.

The concept of two concentric spheres used in the previous section may be used here too. One of the spheres, denoted by O_F, is connected with the simple spirally wound fibre. The function $N(\varphi)$, the angle φ, and zone $d\varphi$ refer to this sphere. The other sphere denoted by O_S is connected with the spiral. The polar axis of O_S coincides with the axis of the spiral and the angle ψ gives the angular distance of a zone $d\psi$ from the equator of this sphere. The angle between the axes of the spheres O_F and O_S is denoted by χ and this is also the angle between the axis of the spirally wound simple fibre and a line parallel with the axis of the spiral. A frequency function $S_A(\psi)$, giving the number of normal intersection points corresponding to the plane A mentioned above within a zone $d\psi$ on the sphere O_S, is now to be calculated.

Because of the rotational symmetry around the axis of the spiral, the calculation is confined to one of the possible positions in the spiral of a fibre element representing the total amount of the spirally wound fibre material in the specimen. The normal intersection points corresponding to the A-planes in this element are then rotationally distributed around the pole axis of the sphere O_F, mainly within the zones near the equator and also symmetrically to it. Now consider, on the sphere O_F, a zone $d\varphi$ which intersects a zone $d\psi$ on the sphere O_S. That part of the zone $d\varphi$ which falls within the zone $d\psi$ may be denoted $d\gamma$ (radians). Obviously the contribution of points

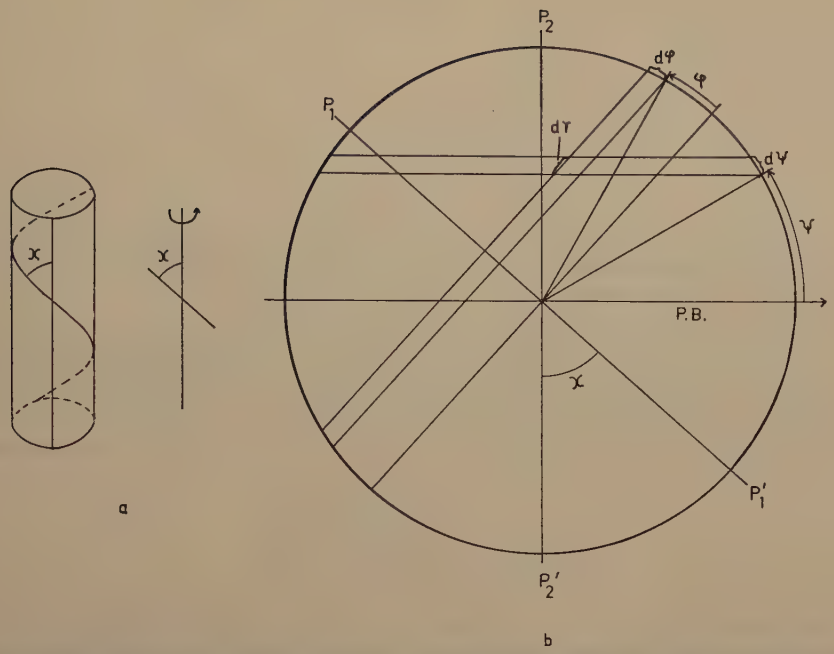


Fig. 8. The spiral structure.—(*a*) Sketches of a spiral-structure and of the set-up used to get a model diagram of that structure (see text). (*b*) Projection on a plane containing the primary beam P.B. and the pole axes, P_1P_1' and P_2P_2', of the spheres O_F and O_S (see text). The angle φ and the projection of the zone $d\varphi$, both referring to the sphere O_F and the simple fibre, are marked in the figure, as well as the angle ψ and the projection of the zone $d\psi$, referring to the sphere O_S and the spiral. $d\gamma$ is the projection of that part of the zone $d\varphi$ which falls within the zone $d\psi$.

to the zone $d\psi$ from the zone $d\varphi$ is equal to two times the number of points within the element which is common to the two zones, i.e. the contribution to $d\psi$ is equal to $2n_0N_A(\varphi)d\varphi d\gamma/2\pi$; as before n_0 is the total number of points. The number of points within the zone $d\psi$ is obtained by integration over all the zones $d\varphi$ which give a contribution to the zone $d\psi$. Observing the proper changes of notation Eq. (3) for $d\gamma$ may be applied. For the present case the following expression is obtained where $\sin\varphi_1 = \sin(\psi-\chi)$ and $\sin\varphi_2 = \sin(\psi+\chi)$; $(|\varphi| \leqslant \frac{1}{2}\pi,\ 0 \leqslant (\psi, \chi) \leqslant \frac{1}{2}\pi)$:

$$S_A(\psi) = \frac{\cos\psi}{\pi} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{N_A(\varphi)\,d\varphi}{\sqrt{[\sin(\chi-\psi)+\sin\varphi]\,[\sin(\chi+\psi)-\sin\varphi]}}, \qquad (19)$$

The expression under the root sign in Eq. (3) is rewritten in a more symmetrical form. In this, as in the previous cases, the integrand tends towards infinity at the integration limits but also in this case the integral must exist.

A numerical calculation was made for the case that $N_A(\varphi)$ is a Gaussian frequency function according to Eq. (12) with the parameter h equal to 5 and with χ equal to 0.8 radians (45.8°). It was not possible in this case as in the previous cases to neglect the limiting values of the integral or to extrapolate the integrand function. Instead an expression for a small interval near the integration limit was used. Here only

the lower limit of the integral has to be taken into account ($\chi = 0.8$, $\psi > 0$, $N_A(\varphi)$ small for $\varphi > 0.6$).

The integral in Eq. (19) may be split up into two

$$S_A(\psi) = \frac{\cos\psi}{\pi}\left[\int_{\varphi_1}^{\varphi_1+\Delta} + \int_{\varphi_1+\Delta}^{\varphi_2}\right].$$

Δ is small and the first integral, which is to be determined specially, is denoted $\Delta S_A(\psi)$. In the first integral, $\sin\varphi$ is substituted by u and $d\varphi$ by $du/\cos\varphi$. After application of the mean value theorem $\Delta S_A(\psi)$ can be written

$$\Delta S_A(\psi) = \frac{N_A(\varphi_\Delta)}{\cos\varphi_\Delta\sqrt{\sin(\chi+\varphi) - \sin\varphi_\Delta}} \int_{\sin(\psi-\chi)}^{\sin(\psi-\chi)+\Delta\cos(\psi-\chi)} \frac{du}{\sqrt{\sin(\chi-\psi)+u}},$$

where φ_Δ is a value within the closed interval between $(\psi - \chi)$ and $(\psi - \chi + \Delta)$. The integral exists and integration gives

$$\Delta S_A(\psi) = \frac{2N_A(\varphi_\Delta)\sqrt{\Delta\cos(\psi-\chi)}}{\cos\varphi_\Delta\sqrt{\sin(\chi+\psi) - \sin\varphi_\Delta}}. \tag{20}$$

Upper and lower limits for $\Delta S_A(\psi)$ may easily be obtained and the interval can be chosen to give sufficient accuracy. A similar calculation can be applied to the other cases discussed in this paper. In this calculation Δ was chosen equal to 0.02 and φ_Δ was taken at the middle point of the interval.

The result of the calculation is given in Fig. 9. The form of the curve obtained is well known from other investigations on spiral structures (e.g. [12, 17]). As for the fibre structure it is possible to get a check of the calculation by measuring the area under the frequency curve $S_A(\psi)$. The area should be equal to the area under the corresponding part of $N_A(\varphi)$; the relative areas under the curves are 100 and 99 for $N_A(\varphi)$ and $S_A(\psi)$ respectively. From the derivation of the spiral structure it is also seen that the function $S_A(\psi)$ can never be zero at the equator ($\psi = 0$); it may be shown that $S_A(0) \geq 1/\pi$.

Obviously the simple type of spiral structure treated above is described by $N_A(\varphi)$ and χ (called the spiral angle) if these can be determined. A natural way to characterize a spiral structure is to calculate from the X-ray diagram an angle ψ_m, which is related to χ, from the equator to the maximum of the curve for the density of points (Fig. 10). However, it is seen that ψ_m does not correspond exactly to χ and an estimation shows that the difference depends both upon $N_A(\varphi)$ and upon χ. For small values of χ, at least, the angle ψ_m should be smaller than χ (cf. [12]), and the difference $|\psi_m - \chi|$ is smaller for a narrow function $N_A(\varphi)$ than for wider ones. Of course ψ_m may still be used as a parameter to characterize the structure but it should be noted that it is not identical with χ. It also seems difficult to obtain the function $N_A(\varphi)$ directly from the frequency function $S_A(\psi)$. A way to get a value related to the width of the frequency function $N_A(\varphi)$ would be to calculate an angle from the equator to that point on the pole side of ψ_m where the curve for the point density has reached half its maximum value. This latter angle may be denoted $\psi_{\frac{1}{2}}$. The difference $(\psi_{\frac{1}{2}} - \psi_m)$ may be taken as a measure of the width of the function $N_A(\varphi)$.

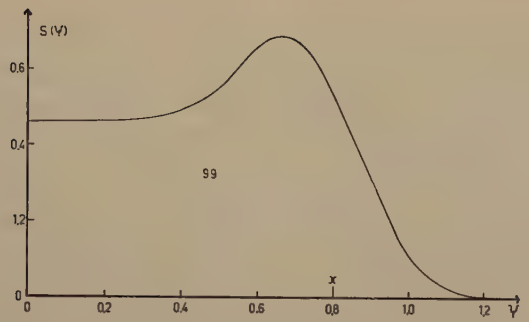


Fig. 9. A calculated frequency function $S(\psi)$ for a plane in a spirally oriented specimen.The curve is derived for a plane parallel to the fibre axis of a spirally wound simple fibre. The frequency function for the plane referring to the fibre axis is $N_A(\varphi) = (5/\sqrt{\pi}) \exp(-25\varphi^2)$. The angle χ (0.8) is marked on the ψ-axis. The area under the curve in relation to the area for $N_A(\varphi)$ is 99 (cf. Fig. 5).

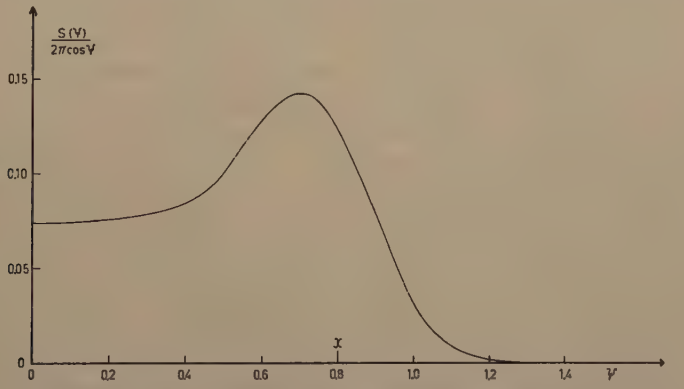


Fig. 10. The curve for the density of points, $S(\psi)/2\pi \cos \psi$, calculated from the curve in Fig. 10.

Instead of angles measured on the curve for the density of points one could measure angles on the $S_A(\psi)$ curve or directly on the interference circle. Another procedure would be to draw curves for suitable functions $N_A(\varphi)$ and values of χ. An experimental curve could then be compared with the calculated curves. However, in an actual case it might not be quite certain that the spiral structure can be derived from an ideal fibre structure.

With spirally oriented specimens other effects (Preston [17]) may also be observed. For small χ-values the maxima of the $S_A(\psi)$ curve (and of the curve for the density of points) may coincide at the equator, giving a peak with a broader and more flat maximum than the corresponding $N_A(\varphi)$ curve. For large χ-values the maximum of the $S_A(\psi)$ curve may be displaced so far towards the pole that besides the main maximum on the curve for the density of points a second maximum is obtained at the pole, and for still larger χ-values the main maximum of the same curve may be displaced to the pole.

Some model X-ray diagrams were prepared by tilting a parallel bundle of flax fibres a given angle, χ, towards an axis around which the specimen was rotated during the exposure. For low values of χ only one maximum could be observed at

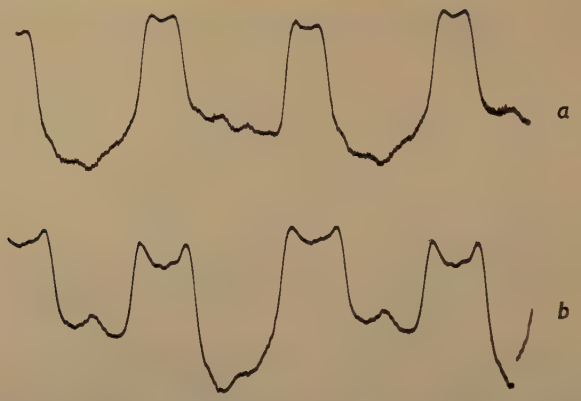


Fig. 11. Microphotometer recordings along the main interference circle ($d \sim 3.9$ Å) of X-ray diagrams of a model spiral structure obtained with a parallel bundle of flax fibres according to the set-up in Fig. 9*a*. (*a*) $\chi = 15°$; (*b*) $\chi = 30°$.

Table 4. Data for two model spiral diagrams.
ψ_m refers to the function $S(\psi)$.

χ, tilt of the fibre bundle		15°	30°
ψ_m	measured on the diagrams	16.5°	29.5°
	measured on the microphotograms	12.8°	27.2°

the equator of the diagram, for χ-values larger than about 10° two maxima could be observed. The angle ψ_m was calculated for χ equal to 15° and 30° from measurements made directly on X-ray diagrams and from microphotometer recordings (shown in Fig. 11). The values obtained are given in Table 4. The measurements on the microphotometer recordings give a value for ψ_m which is decidedly lower than χ (cf. [12]). The values obtained directly from the X-ray diagrams, which are probably more uncertain than the other values, are higher than those obtained from the microphotometer recordings; one of these values measured directly is lower and the other higher than the χ-value. Preston *et al.* [17] have made a series of similar measurements on model spiral diagrams prepared from an artificial silk which apparently was better oriented than the flax fibres used for the experiments mentioned above. Their data give values of ψ_m which are somewhat higher than χ. The reason for the different relations between ψ_m and χ as obtained from microphotometric measurements on the one hand and from the measurements directly on the X-ray diagrams, and also Preston's data, on the other, may be uncertain, but in any case the measurements show that the difference between ψ_m and χ is small if the spirally oriented fibres are well parallelized. The difference $(\psi_{\frac{1}{2}} - \psi_m)$ mentioned above has not been calculated for the microphotometer curves, partly because the background obtained in the microphotometer recordings (blackening recordings) was not good enough and partly because of the distortion of the shape of the peaks which is obtained if the blackening of a photographic film is measured instead of the intensity of the radiation.

In a spiral structure it may also happen that the cross-section of the spiral is not circular but in that case the specimen generally should not be rotationally symmetric.

More complex spiral structures are also possible, e.g. a twisted cylindrical fibre bundle where the different cylindrical elements have different spiral angles. In this case the spiral angles may be calculated from the twist of the bundle and the radii of the different elements and the resulting frequency function is obtained as the sum of the frequency functions for the different cylinder elements. A similar crystallite arrangement may occur in the walls of cylindrical cells but for such cases it does not seem possible to get detailed information regarding the structure from X-ray diagrams taken with large specimens (0.1 mm diameter) containing many cells. Further complications arise if the spiral angle is not constant all around the spiral, as may occur for some natural specimens. Summarizing, it is seen that parameters may be obtained for a spiral structure but that a complete explanation of the structure utilizing only large specimen X-ray diffraction methods may be difficult if not impossible.

Some remarks concerning fibre and spiral structures

In the discussion of the spiral structure only planes parallel to the axis of the spirally wound fibre have been considered, but similar results must be obtained also for other planes. The reflections from planes parallel with the fibre axis are drawn out over longer arcs than in the corresponding simple fibre diagram and the same is the case for all other reflections. The intensities are weakened when the intensity maxima are broadened and the over all effect usually is that a spiral structure gives a much more blurred X-ray diagram than the simple fibre structure from which it can be derived. This is easily found from experiments and is clearly seen in some diagrams given by Preston [17]. Especially if the frequency function, $N_A(\varphi)$, for the simple fibre is so broad that the frequency function, $S_A(\psi)$, for the spiral specimen only shows one maximum at the equator it may be judged as a poorly oriented fibre specimen. In such cases an investigation of the form of the equatorial blackening maxima might give a hint as to whether the specimen is a true fibre specimen or if there is some kind of spiral orientation, but even then it may be suitable to characterize the specimen in the same way as a fibre specimen. In such cases also sets of calculated standard curves could be useful.

From the treatment of the fibre structure, it is obvious that the intensity distribution in an interference circle corresponding to a plane in a fibre specimen at an oblique angle to the fibre axis may be similar to the intensity distribution for a spirally oriented specimen, as discussed above. However, in a fibre oriented specimen there should also be expected strong reflections, having the normal intensity distribution, from planes parallel to the fibre axis.

The displacement of the maxima (cf. Fig. 5 and p. 22) on the interference circles from oblique planes in a fibre oriented specimen might, in some cases, influence the crystallographic data obtained from fibre diagrams. Therefore a more detailed numerical investigation of the fibre structure, as well as of the spiral structure, would be of some interest. However, this has not been made here because the calculations involved are somewhat tedious and could probably be more conveniently performed with the aid of a computer.

In investigations of natural substances it sometimes occurs that part of the material in the specimen is random and part of it is oriented in some way. A previously discussed method [14] for estimating the amount of oriented material in a partly oriented fibre specimen may also be applicable for spiral oriented specimens.

SUMMARY

The orientation in a specimen, and the intensity distribution along the X-ray interference circles from fibre-oriented and simple spirally oriented materials, have been discussed in connection with frequency functions related to the distribution of the crystallite positions within the oriented specimen.

A method to obtain the frequency functions from experimentally determined intensity distributions has been discussed.

Some examples of the frequency functions have been numerically calculated.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his sincere gratitude to Professor Stig Claesson for his kind interest in this work and for the facilities put at his disposal. To Professor Gunnar Hägg the author is indebted for the advice to pursue a track which finally ended in this investigation.

Thanks are also due to Dr. P.-O. Kinell for valuable discussions, to Dr. St. John Manley for his linguistic corrections, and to the other members of the staff of the Institute for cooperation in different ways.

Institute of Physical Chemistry, University of Uppsala, Uppsala, Sweden.

REFERENCES

1. Polanyi, M., Z. Physik *7*, 149 (1921).
2. Polanyi, M., and Weissenberg, K., Z. Physik *9*, 123 (1922).
3. Polanyi, M., and Weissenberg, K., Z. Physik *10*, 44 (1922).
4. Pieńkowski, S., Z. Physik *63*, 610 (1930).
5. Schmidt, B., Z. Physik *71*, 696 (1931).
6. Kratky, O., Kolloid-Z. *64*, 213 (1933).
7. Kratky, O., Kolloid-Z. *84*, 149 (1938).
8. Hermans, P. H., Kratky, O., and Treer, R., Kolloid-Z. *96*, 30 (1941).
9. Hermans, J. J., Hermans, P. H., Vermaas, D., and Weidinger, A., Rec. trav. Chim. *65*, 427 (1946).
10. Clark, G. L., Ind Eng. Chem. *22*, 474 (1930).
11. Sisson, W. A., and Clark, G. L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *5*, 296 (1933).
12. Sisson, W. A., Ind. Eng. Chem. *27*, 51 (1935).
13. Sisson, W. A., J. Phys. Chem. *40*, 343 (1936).
14. Lindgren, P. H., Arkiv Kemi *10*, 199 (1956).
15. Astbury, W. T., Fundamentals of Fibre Structure. Oxford, 1933.
16. Selected Topics in X-Ray Crystallography. Edited by J. Bouman. Amsterdam, 1951.
17. Preston, R. D., The Molecular Architecture of Plant Cell Walls. London, 1952.
18. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. Technical Editors H. S. Peiser, H. P. Rooksby and A. J. C. Wilson. London, 1955.

Tryckt den 14 november 1957

Uppsala 1957. Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB

ARKIV FÖR KEMI Band 12 nr 3

Vorgelegt am 5. Juni 1957

Zur Kenntnis der Membranbestandteile der Moose

(Ligninuntersuchungen XIX[1])

Von Bror Holmberg

1. Einleitung und Übersicht

Nach Erhitzung von Materialen aus dem Laubmoos *Polytrichum commune* L. mit Thioglykolsäure und Salzsäure ergaben die dabei ungelösten Teile beim Digerieren mit Natronlauge und Ansäuern der dunkelbraunen Filtrate Fällungen, welche gemäss ihren Zusammensetzungen als methoxylfreie Ligninprodukte aufgefasst werden könnten (1). Es war aber auch denkbar, dass sie aus schon in den Ausgangsmaterialen vorliegenden oder in ihnen bei den Erhitzungen in sauren Medien gebildeten Humifizierungsprodukten von Kohlenhydraten herstammten, und als wir dank Freudenberg und Mitarbeitern (2) in der Bildung von aromatischen Aldehyden bei Oxydationen mit Nitrobenzol eine neue Möglichkeit zur Diagnostizierung von ligninartigen Stoffen erhalten hatten, wurden die Versuche mit dem genannten Moose wieder aufgenommen.

Bei den neuen Versuchen mit dem betreffenden Moose wurden aus beblätterten Teilen davon sowohl direkt wie nach Erhitzungen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Thioglykolsäure und Salzsäure alkalilösliche Produkte erhalten, welche bei den Oxydationen mit Nitrobenzol in der von Leopold (3) angegebenen Weise keine aromatischen Aldehyde lieferten, während eine aus Fichtenholz dargestellte Lignin-Thioglykolsäure dabei mit einer Ausbeute von 19 % ein Gemisch solcher Aldehyde ergab, welches aus 96 % Vanillin, 1 % *p*-Oxybenzaldehyd, 0,5 % Syringaaldehyd und 0,5 % Formylvanillin bestand. — Aus Fruchtschäften des Mooses wurde dagegen nach Erhitzung mit verd. Schwefelsäure ein alkalilösliches Produkt erhalten, welches mit Nitrobenzol 3 % aromatische Aldehyde lieferte, welche aus 25 % Vanillin, 25 % *p*-Oxybenzaldehyd und 50 % Syringaaldehyd bestanden. Andererseits erhielten Lindberg und Theander (4) aus Weissmoosen (*Sphagnum balticum* Russow und *Sph. fuscum* Klingr.) mit 5 % Ausbeute ein Klason-„Lignin", welches in der gleichen Weise 0,6 % Aldehyde lieferte; diese bestanden hier aus 90 % *p*-Oxybenzaldehyd nebst ca. 4 % Vanillin, 0,6 % Syringaaldehyd und 0,1 % Formylvanillin. Eine gewisse Fähigkeit Lignin zu produzieren kann somit den Moosen nicht gänzlich abgesprochen werden.

Aus den obigen Befunden geht ausserdem hervor, dass die Bemerkung des Verf. (1, S. 85), dass in besonderen Fällen die Lignin-Thioglykolsäure-Produkte auch nicht-ligninartige Stoffe enthalten können, berechtigt war. In dem vorliegenden Falle dürften hierbei besonders Umwandlungsprodukte von Kohlenhydra-

[1] Ligninuntersuchungen XVIII: Sv. Papperstidn. *50*, H. 11 B, 111 (1947).

ten in Frage kommen können, was dadurch bestätigt wird, dass die Mengen der alkalilöslichen Stoffe durch Erhitzungen der Moosproben mit verd. Schwefelsäure stark vermehrt wurden, sowie durch die Bildung von stark schwefelhaltigen Produkten bei der Behandlung von künstlich aus der Fructose hergestellten Huminstoffen mit Thioglykolsäure und Salzsäure.

Bei den Erhitzungen der Moosproben mit verd. Schwefelsäure erhaltene Hydrolysatlösungen wurden in einigen Fällen nach Entfernung der Schwefelsäure mittels Benzidin usw. mit Thiobenzhydrazid (vgl. [5]) behandelt, wobei Bildungen von Thiobenzhydraziden der *d*-Glucose, der *d*-Mannose und in kleineren Mengen auch der Galactose beobachtet wurden, während WINTERSTEIN (6) nach der gleichen Behandlung eines Gemisches aus verschiedenen Bryacéaen Glucose und Mannose, MÜLLER (7) aber aus dem Polytrichum commune nur Glucose fanden.

Diese Untersuchung wurde in der damaligen org.-chemischen Abteilung des Nobelinstitutes der Kgl. Akademie der Wissenschaften, Stockholm, ausgeführt. Die Einsammlungen der benutzten Moos-Materialen verdankt der Verf. Frau fil. lic. GUNHILD AULIN-ERDTMAN und Professor Dr. H. ERDTMAN, Stockholm (die Fruchtschäfte), sowie Dr. C. HAMMARLUND, Christianstad, die Nitrobenzoloxydationen Dr. B. LEOPOLD, Stockholm, die röntgenographischen Charaktärisierungen Dr. A. MAGNÉLI, Uppsala, und Dr. AXEL JOHANSSON, Stockholm, sowie die Elementaranalysen Frau MAJBRITT VESTERGAARD, Stockholm.

2. Versuche mit älteren Teilen des Mooses

Abgeschnittene, mehr als 2 Jahre alte Teile des Mooses wurden zu einem Mehl vermahlt, welches 10,73 % Feuchtigkeit und in trockener Form und mit Korrektion für 1,54 % Asche 48,46 % C, 5,76 % H, 0,58 % N, 0,45 % OCH_3 und 4,70 % „Pentosane" enthielt. Von diesem Mehl wurden 11,2 g, entsprechend 10 g Trockensubstanz, 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 50 ml 0,5-n. Natronlauge digeriert, wonach das ungelöste Material abfiltriert und mit 100 ml 0,1-n. Natronlauge gewaschen wurde. Das dunkelbraune Filtrat lieferte mit 10 ml 5-n. Salzsäure eine flockige Fällung, welche bis zum folgenden Tage in ein feinkörniges, nach Erhitzen auf dem Wasserbade schwach griesiges, braunes Pulver überging. Nach Abfiltrierung, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Tonscherben wog das Produkt 0,4 g, enthielt 4,52 % Feuchtigkeit und nach dem Trocknen und mit Korrektion für 1,03 % Asche 60,65 % C, 6,23 % H, und 0,57 % OCH_3 entsprechend der Formel

$$C_9H_{10,96}O_{3,67}(OCH_3)_{0,033}.$$

Bei der Oxydation mit Nitrobenzol lieferte dieses Produkt keine aromatischen Aldehyde.

Das von der Natronlauge ungelöste Material wurde zuerst in Wasser und dann in Alkohol aufgeschlämmt, dann abfiltriert und auf Tonscherben getrocknet, wonach es aus 9,6 g eines braunen Pulvers bestand. Nach 4stündiger Erhitzung dieses Pulvers auf dem Wasserbade mit 50 ml 2-n. Schwefelsäure, Absaugen, Waschen mit 100 ml Wasser und Trocknen auf Tonscherben wurden 5,6 g braunes Pulver erhalten. Das Filtrat davon war grüngelb und ergab in der Wärme mit 9 g Benzidin in 50 ml heissem Alkohol eine Fällung, welche nach dem Erkalten abgesaugt und mit etwas Wasser gewaschen wurde, wonach das Filtrat auf dem Wasserbade

zu 10 g Gewicht eingedunstet wurde. Nach Erkalten und Abfiltrieren ein wenig eines humusartigen, mit 10 ml Wasser gewaschenen Pulvers wurde das neue Filtrat mit 4 g Thiobenzhydrazid in 20 ml Alkohol versetzt. Bis zum folgenden Tage setzte das Gemisch 1,6 g eines mit 10 ml 50%igem Alkohol gewaschenen, kristallinischen Pulvers vom Schmp. ca. 186–190° (Zers.) ab. Als 2,4 g derartiger Produkte mit 25 ml 0,5-n. Natronlauge geschüttelt wurden, lieferten sie eine schwach trübe Lösung, welche nach dem Filtrieren mit 10 ml 2-n. Essigsäure versetzt wurde. Hierbei wurden 1,5 g kleine Prismen vom Schmp. 188–190° (Zers.) abgeschieden, welche das DEBYE-SCHERRER-Photogramm des Mannose-thiobenzhydrazids lieferten. — Das Filtrat von der ursprünglichen Thiobenzhydrazid-Fällung ergab bei der freiwilligen Eindunstung auf 11 g Gewicht 3,5 g einer etwas teigigen Masse, welche bei der Behandlung mit 25 ml gew. Alkohol 1,5 g ungelöstes, feinkörniges Pulver vom Schmp. ca. 146–149° lieferte. Beim Umfällen dieses Produktes mit Essigsäure aus seiner Lösung in Natronlauge lieferte es 0,6 g Kristallpulver vom Schmp. 164–166° (Zers.), welches ein etwas unreines DEBYE-SCHERRER-Photogramm des Glucose-thiobenzhydrazids ergab und die Zusammensetzung eines Hexose-thiobenzhydrazids zeigte.

Für $C_{13}H_{18}O_5N_2S$ (314,35):
ber.: C 49,67, H 5,77, N 8,91, S 10,20 %,
gef.: » 49,67, » 5,72, » 8,88, » 10,14 ».

Das von der Schwefelsäure ungelöste Moosmaterial, 5,6 g, wurde mit 50 ml 1-n. Natronlauge wie oben behandelt, wonach beim Ansäuern des Filtrates vom ungelösten Teil 1,0 g schwarzbraune Massen erhalten wurden, welche 10,41 % Feuchtigkeit enthielten und in trockener Form und mit Korrektion für 0,71 % Asche 56,91 % C, 4,37 % H und 0,21 % OCH_3 enthielt, entsprechend der Formel

$$C_9H_{8,21}O_{4,59}(OCH_3)_{0,012}.$$

Das auch von der Lauge ungelöste Material bestand aus 3,5 g eines zimmtbraunen Pulvers, und nach der Behandlung von 6,9 g solchen Produktes 4 Stunden auf dem Wasserbade mit 30 g Thioglykolsäure und 3 ml 2-n. Salzsäure wurden 6,8 g ungelöstes Material zurückgewonnen. Dieses wurde 2 Tage bei gew. Temperatur mit 50 ml 1-n. Natronlauge digeriert, wonach das Filtrat von dem dabei ungelösten Anteil mit 15 ml 5-n. Salzsäure eine voluminöse, nach Erhitzung auf dem Wasserbade gut abgesetzte Fällung lieferte. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Tonscherben bestand dieses Produkt aus 0,8 g harten, dunkelbraunen Massen, welche 9,91 % Feuchtigkeit und in trockener Form und mit Korrektion für 1,03 % Asche 53,76 % C, 3,70 % H, 6,60 % S und 0,26 % OCH_3 enthielten, entsprechend der Formel

$$C_9H_{6,72}O_{4,05}(OCH_3)_{0,019}(SCH_2COOH)_{0,46}.$$

Der auch von der Lauge ungelöste Anteil wog 5,2 g und bestand aus einem graulichen Pulver, welches 6,20 % Feuchtigkeit enthielt und in trockener Form und mit Korrektion für 1,54 % Asche die Zusammensetzung der Zellulose zeigte.

Für $C_6H_{10}O_5$ (162,14):
ber.: C 44,44, H 6,22 %; gef.: C 44,41, H 6,22 %.

Von demselben Ausgangsmaterial wurden 11,2 g direkt mit 50 g Thioglykolsäure und 5 ml 2-n. Salzsäure ausgerührt, wonach das Gemisch, gelegentlich durchgeknetet, 7 Monate bei gew. Temperatur aufbewahrt wurde. Dabei entstand ein brauner, dünner Brei, welcher nach Verdünnen mit 500 ml Wasser 9,1 g mit 100 ml Wasser gewaschenes, an der Luft getrocknetes, kandisfarbenes Pulver lieferte. Dieses Pulver wurde einen Tag mit 50 ml 1-n. Natronlauge behandelt, wonach ein dunkelbraunes Filtrat erhalten wurde, welches beim Ansäuern mit 15 ml 5-n. Salzsäure usw. wie oben 1,4 g braunes Pulver lieferte. Dieses Produkt enthielt 7,57 % Feuchtigkeit und in trockener Form 55,61 % C, 4,77 % H, 6,44 % S und 1,51 % OCH_3, entsprechend der Formel

$$C_9H_{8,58}O_{3,50}(OCH_3)_{0,10}(SCH_2COOH)_{0,43}.$$

Bei der Oxydation dieses Produktes mit Nitrobenzol wurden keine aromatischen Aldehyde erhalten.

3. Versuche mit jüngeren Teilen des Mooses

Bei Versuchen mit höchstens 2 Jahre alten Teilen des Mooses wurde ein Mehl erhalten, welches 9,53 % Feuchtigkeit und in trockener Form und mit Korrektion für 2,82 % Asche 49,02 % C, 6,35 % H, 1,80 % N, 0,55 % OCH_3 und 5,47 % „Pentosane" enthielt. Nach 24stündigem Digerieren von 22 g dieses Mehles mit 100 ml 0,5-n. Natronlauge lieferte das Filtrat von ungelöster Masse mit Salzsäure eine voluminöse Fällung, welche nach der Erhitzung des Gemisches auf dem Wasserbade aus 0,5 g eines graubraunen Pulvers bestand. — Als andererseits 11 g des Mehles 4 Stunden auf dem Wasserbade mit 50 ml 2-n. Schwefelsäure behandelt wurden, wurden 5,6 g davon als ungelöster Rest zurückerhalten, und nach der Behandlung dieses Restes 24 Stunden mit 50 ml 1-n. Natronlauge waren 2,5 g davon als ein fast rein weisses Pulver ungelöst verblieben. Das dunkelbraune Filtrat davon lieferte mit Salzsäure wie oben 1,4 g dunkelbraunes Pulver, welches 6,45 % Feuchtigkeit und in trockener Form 60,76 % C, 5,90 % H und 0,26 % OCH_3 enthielt, entsprechend der Formel

$$C_9H_{10,38}O_{3,70}(OCH_3)_{0,015}.$$

Dieses Produkt lieferte keine aromatischen Aldehyde bei der Oxydation mit Nitrobenzol, und als 3,5 g solcher Produkte 4 Stunden mit 35 g Thioglykolsäure und 3,5 ml 2-n. Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt wurden, entstand eine schwarzbraune Lösung, welche nach Zusatz von 350 ml Wasser 2,9 g auf Tonscherben getrocknetes Pulver lieferte. Von diesem Pulver ergaben 2,6 g mit 20 ml 1-n. Natronlauge eine braunschwarze Lösung, welche nach 2 Tagen mit 80 ml Wasser verdünnt und mit 15 ml 2-n. Salzsäure angesäuert wurde, wobei ein voluminöses Pulver ausgefällt wurde. Auf dem Wasserbade ging dieses Pulver in eine teigige Masse über, welche nach dem Erkalten aus 2,2 g griesig harzigen Massen bestand. Dieses Produkt enthielt 5,03 % Feuchtigkeit und nach dem Trocknen 7,59 % S; nach der Behandlung von 1,8 g davon mit Natronlauge wie vorher wurden 1,6 g dunkelbraunes Pulver zurückgewonnen, welches 5,18 % Feuchtigkeit und nach dem Trocknen 58,63 % C, 5,81 % H, 7,22 % S und 0,21 % OCH_3 enthielt, entsprechend der Formel

$C_9H_{10,33}O_{2,67}(OCH_3)_{0,014}(SCH_2COOH)_{0,46}$.

Auch dieses Produkt ergab bei der Oxydation mit Nitrobenzol keine aromatischen Aldehyde.

Das nach der Behandlung mit Schwefelsäure und dann mit Natronlauge erhaltene Material von 2,5 g Gewicht enthielt 5,81 % Feuchtigkeit und in trockener Form und mit Korrektion für 0,94 % Asche 44,78 % C und 5,85 % H. Nach 4stündiger Erhitzung auf dem Wasserbade von 6,7 g solcher Produkte mit 35 g Thioglykolsäure und 3,5 ml 2-n. Schwefelsäure und dann Verdünnen des Gemisches mit 350 ml Wasser wurden 6,1 g ungelöstes Material erhalten, welches mit 50 ml 1-n. Natronlauge 5,5 g eines ungelösten Zelluloserestes als weisses Pulver, das in trockener Form und mit Korrektion für 1,34 % Asche 44,24 % C und 6,24 % H, ber 44,44 % C und 6,22 % H enthielt, lieferte. Das Laugenfiltrat ergab mit Salzsäure nur 0,15 g braunes Pulver, welches nach dem Trocknen 0,48 % Asche und mit Korrektion dafür 52,94 % C, 4,44 % H und 10,36 % S enthielt.

Das nach der Behandlung des Ausgangsmateriales mit Schwefelsäure erhaltene Filtrat wurde wie oben mit Benzidin gefällt, wonach das Filtrat von der Sulfatfällung auf dem Wasserbade auf 10 g Gewicht eingedunstet wurde; das Filtrat von 0,15 g ausgeschiedenem und mit 5 ml Wasser gewaschenem Pulver wurde mit 1,5 g Thiobenzhydrazid in 10 ml Alkohol versetzt, wonach das Gemisch bis zum folgenden Tage 1,7 g mit 10 ml 50%igem Alkohol gewaschenes, graubraunes Pulver vom Schmp. 176–178° (Zers.) ausschied. Beim Schütteln von 3,75 g solcher Produkte eine halbe Stunde mit 25 ml Pyridin verblieben 2,0 g eines weissen Pulvers vom Schmp. 187–189° (Zers.) ungelöst. Dieses Produkt lieferte mit 30 ml 0,5-n. Natronlauge eine schwach trübe Lösung, welche nach Filtrierung mit 10 ml 2-n. Essigsäure 1,5 g *d*-Mannose-thiobenzhydrazid als kleine, flache Prismen vom Schmp. 191–193° (Zers.) absetzte.

Für $C_{13}H_{18}O_5N_2S$ (314,35):
ber.: C 49,67, H 5,77, N 8,91, S 10,20 %,
gef.: » 49,53, » 5,76, » 8,96, » 10,16 ».

Eine Lösung von 0,5142 g Sbst. in 1,64 + 0,16 = 1,80 ml 1-n. Natronlauge und Wasser zu 10,00 ml Volumen zeigte nach 6 Stunden $\alpha_D^{20} = +1,00°$, $[\alpha]_D^{20} = +19,4°$, während früher für das *d*-Mannose-thiobenzhydrazid unter den gleichen Bedingungen $[\alpha]_D^{20} = +19,9°$ gefunden wurde (5).

4. Versuche mit Fruchtschäften

Bei Vermahlen von Fruchtschäften des Mooses wurde ein Mehl erhalten, welches 12,00 % Feuchtigkeit und mit Korrektion dafür 45,78 % C, 5,31 % H, 0,90 % N, 0,34 % OCH_3 und 3,79 % „Pentosane" enthielt. Von diesem Materiale wurden 11,4 g, 10,0 g Trockensubstanz entsprechend, 24 Stunden mit 50 ml 1-n. Natronlauge behandelt, wonach 9,7 g als ungelöster Rest erhalten wurden, während aus dem dunkelbraunen Filtrate mit Salzsäure usw. 0,25 g eines braunen Pulvers ausgeschieden wurden. Dieses Pulver enthielt 5,03 % Feuchtigkeit und mit Korrektion dafür und für 0,32 % Asche 61,43 % C und 6,78 % H. — Bei einem neuen Versuch wurden 11,4 g des Mehles 4 Stunden auf dem Wasserbade mit 50 ml 2-n. Schwefelsäure behandelt, wonach 7,2 g ungelöstes Material erhalten wurden. Nach 24-

stündigem Digerieren dieses Materiales mit 50 ml 1-n. Natronlauge wog der ungelöste Anteil 4,7 g und aus dem Laugenfiltrate wurden mit Salzsäure usw. 1,3 g auf Tonscherben getrocknete, harte Kuchen erhalten. Diese lieferten ein braunes Pulver, welches 10,28 % Feuchtigkeit und in trockener Form und mit Korrektion für 0,46 % Asche 58,81 % C, 4,35 % H und 0,43 % OCH_3 enthielt, entsprechend der Formel

$$C_9H_{7,88}O_{4,22}(OCH_3)_{0,026}.$$

Bei der Oxydation mit Nitrobenzol lieferte dieses Produkt 3 % Aldehyde, welche aus 25 % *p*-Oxybenzaldehyd, 25 % Vanillin und 50 % Syringaaldehyd bestanden. — Das Filtrat von dem von der Schwefelsäure ungelösten Ausgangsmaterial wurde wie oben mit Benzidin gefällt usw. und lieferte dann mit Thiobenzhydrazid 2,4 g Kristallpulver vom Schmp. 173–175°. Nach ½stündigem Schütteln mit 20 ml Pyridin waren 1,6 g davon ungelöst verblieben und als *d*-Mannose-thiobenzhydrazid vom Schmp. 190–192° (Zers.) und $[\alpha]_D^{20} = +16{,}9°$ (in Pyridin) erkannt. Das Pyridinfiltrat davon lieferte bei der freiwilligen Eindunstung und Behandlung des Rückstandes mit Wasser und Äther 0,65 g Pulver vom Schmp. 161–163° (Zers.), welches bei der Behandlung mit 5 ml 1-n. Natronlauge fast vollständig gelöst wurde. Nach Abfiltrieren einer Spur eines ungelösten Pulvers lieferte die Lösung beim Ansäuern mit 5 ml 2-n. Essigsäure 0,4 g dichte Aggregate von flachen Prismen, welche bei 170–172° (Zers.) schmolzen und das DEBYE-SCHERRER-Photogramm eines aus 80 % Glucose- und 20 % Galactose-thiobenzhydrazid bestehenden Gemisches (vgl. [8]) lieferte. — Der zuerst von Schwefelsäure und dann von Natronlauge ungelöste Rest von 4,7 g Gewicht wurde 4 Stunden auf dem Wasserbade mit 25 g Thioglykolsäure und 2,5 ml 2-n. Salzsäure erhitzt, wonach 250 ml Wasser zugesetzt wurden. Hierbei wurden 4,3 g ungelöstes Material erhalten, welches bei der Behandlung mit 50 ml 1-n. Natronlauge 2,9 g ungelöstes, sämischfarbenes Pulver lieferte. Dieses Produkt enthielt 6,41 % Feuchtigkeit und in trockener Form und mit Korrektion für 0,89 % Asche 44,48 % C und 6,22 % H, ber. für Zellulose 44,44 % C und 6,22 % H. — Das Laugenfiltrat war dunkelbraun und daraus wurden durch Ansäuern mit Salzsäure usw. 0,9 g harte, braune Massen erhalten, welche ein braunes Pulver lieferten. Dieses enthielt 11,08 % Feuchtigkeit und in trockener Form und mit Korrektion für 0,71 % Asche 52,17 % C, 3,63 % H, 6,35 % S und 0,21 % OCH_3, entsprechend der Formel

$$C_9H_{6,82}O_{4,48}(OCH_3)_{0,015}(SCH_2COOH)_{0,45}.$$

5. Versuche mit Fructose

Bei 4stündiger Erhitzung auf dem Wasserbade von 3,6 g *d*-Fructose mit 50 ml 2-n. Schwefelsäure wurden 0,35 g Huminstoffe ausgeschieden, welche 4,69 % Feuchtigkeit und in trockener Form 63,96 % C und 4,25 % H enthielten. — Als die Erhitzung auf 12 Stunden ausgestreckt wurde, betrug die Ausbeute an solchen Stoffen 0,6 g und das hierbei erhaltene Produkt enthielt in trockener Form 64,68 % C und 4,34 % H, entsprechend der Formel $C_9H_{7,19}O_{3,24}$, bzw. $C_6H_{4,80}O_{2,16}$.

Von solchen Produkten wurden 3,1 g mit 31 g Thioglykolsäure und 3,1 ml 2-n. HCl auf dem Wasserbade 4 Stunden erhitzt, wonach die entstandene, dunkelbraune Lösung beim Zusatz von 300 ml Wasser eine plastische Masse ausschied,

welche mit 50 ml 1-n. Natronlauge eine dunkelbraune Lösung lieferte. Nach 2 Tagen wurde diese Lösung mit 15 ml 5-n. Salzsäure angesäuert, wobei ein voluminöses Pulver ausgefällt wurde. Beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade ging diese Fällung in eine teigige Masse über, welche beim Erkalten spröde und harzig wurde und dann nach Pulverisieren, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Tonscherben aus 3,9 g eines dunkelbraunen, etwas zusammengesinterten Pulvers bestand. Dieses Produkt enthielt 4,57 % Feuchtigkeit und in trockener Form 15,23 % S. Nach noch einer Behandlung des Produktes mit Natronlauge wie vorher wurde mit Salzsäure ein braunschwarzes Pulver ausgefällt, welches auf dem Wasserbade und Erkalten nur etwas griesig wurde, dann 3,2 g wog, 7,19 % Feuchtigkeit und in trockener Form 53,23 % C, 3,64 % H und 13,73 % S enthielt. Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{5,86}O_{2,47}(SCH_2COOH)_{1,08}$ bzw. nach hydrolytischer Abspaltung der Thioglykolsäure $C_9H_{6,94}O_{3,55}$ oder $C_6H_{4,62}O_{2,37}$. Bei der Oxydation mit Nitrobenzol lieferte diese „Humin-thioglykolsäure" keine aromatischen Aldehyde.

Åkarp, Schweden, Juni 1957.

LITERATUR

1. Holmberg, B., Ing. Vetensk. Akad. Handl. *131* (1934).
2. Freudenberg, K., Lautsch, W. u. Engler, K., B. *72*, 167 (1940).
3. Leopold, B., Acta Chem. Scand. *6*, 38 (1952).
4. Lindberg, B. u. Theander, O., ibid. *6*, 311 (1952).
5. Holmberg, B., Arkiv f. kemi *4*, Nr. 5 (1952).
6. Winterstein, E., Ztschr. f. Physiol. Chem. *21*, 152 (1895).
7. Müller, K., ibid. *45*, 297 (1905).
8. Johansson, A., Arkiv f. kemi *4*, Nr. 4 (1952).

Tryckt den 14 november 1957

Uppsala 1957. Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB

ARKIV FÖR KEMI Band 12 nr 4

Vorgelegt am 5. Juni 1957

Fichtenlignine und Thioglykolsäure

(Ligninuntersuchungen XX[1])

Von Bror Holmberg

I. Einleitung und Übersicht

Nach 4stündigem Erhitzen von 10 g mit Azeton extrahierten Fichtenholzmehles mit 5 g Thioglykolsäure und 50 ml 2-n. Salzsäure wurden dem dabei ungelösten, mit Alkohol gereinigten Materiale durch 0,5-n. Natronlauge 3,1 g einer Lignin-Thioglykolsäure A (Li-Th A) entzogen, welche die Zusammensetzung

$$C_9H_{7,99}O_{2,13}(OCH_3)_{0,95}(SCH_2COOH)_{0,75}\ (247{,}9)$$

zeigte (2, S. 7). Das Molekulargewicht dieses Produktes wurde zu 9500 bestimmt, was dem Polymerisierungsgrad (P.-G.) 38 entspricht, und als durch Hydrolyse entmethyliert und entschwefelt gedachtes Baustück des darin eingehenden Lignins kommt man aus der obigen Formel zu dem Ausdruck

$$C_9H_{9,69}O_{3,83} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}15\ H_2O - 0{,}02\ O.$$

Durch Erhitzen des Holzmehles mit 2-n. Salzsäure wurde sein Lignin schwerer angreifbar der Thioglykolsäure gegenüber (2, S. 13)[2], was sich durch niedrigere Ausbeute (1,7 g) an und kleinere H-, O- und S-Gehalte der dann entstandenen Lignin-Thioglykolsäure äusserte. Die Zusammensetzung dieser Säure war nämlich

$$C_9H_{7,12}O_{1,78}(OCH_3)_{0,97}(SCH_2COOH)_{0,62}\ (230{,}2),$$

ihr M.-G. 10400, P.-G. 45, und Baustück ihres Lignins

$$C_9H_{8,71}O_{3,37} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}65\ H_2O + 0{,}02\ O.$$

Bei erneuerter Behandlung des ungelösten Holzmateriales mit Thioglykolsäure wie vorher wurden noch 0,75 g Reaktionsprodukt erhalten, für welches die Zusammensetzung

$$C_9H_{7,20}O_{1,82}(OCH_3)_{0,97}(SCH_2COOH)_{0,635}\ (232{,}3),$$

das M.-G. 33900, P.-G. 146, und Baustück $C_9H_{8,80}O_{3,43} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}60\ H_2O + 0{,}03\ O$ gefunden wurden.

[1] Ligninuntersuchungen XIX: Zur Kenntnis der Membranbestandteile der Moose, siehe (1).
[2] Den gleichen Effekt übt Erhitzung des Holzes mit verdünnter Natronlauge aus.

Da also die durch die Salzsäure bewirkte Veränderung des Lignins auf einer teilweisen Anhydrisierung desselben beruhen dürfte, wurde (2, S. 10) ein Versuch gemacht, diesen Verlauf durch grössere Thioglykolsäure- und kleinere Chlorwasserstoff-Konzentration zu unterdrücken. Hierbei wurden wie oben 10 g des Holzmehles mit 50 g Thioglykolsäure und nur 5 ml 2-n. Salzsäure erhitzt, wonach 3,2 g eines als Lignin-Thioglykolsäure B (Li-Th B) bezeichneten Produktes erhalten wurden, welches die Zusammensetzung

$$C_9H_{8,04}O_{2,07}(OCH_3)_{0,94}(SCH_2COOH)_{1,00}\ (269{,}5),$$

und das M.-G. 9600, P.-G. 36, zeigte. Die Formel des Baustücks des entsprechenden Lignins wird hier $C_9H_{9,98}O_{4,01} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}01\ H_2O + 0{,}02\ O$, und das Resultat hat also der Erwartung entsprochen. — Als ein in der gleichen Weise zusammengesetztes Reaktionsgemisch nach einem Monat bei gewöhnlicher Temperatur verarbeitet wurde, wurden (3) 2,2 g eines als Lignin-Thioglykolsäure C (Li-Th C) benannten Produktes erhalten, welches die Zusammensetzung

$$C_9H_{8,16}O_{2,41}(OCH_3)_{0,86}(SCH_2COOH)_{0,79}\ (253{,}5),$$

Baustück $C_9H_{9,81}O_{4,06} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}10\ H_2O + 0{,}16\ O$, zeigte. Für ein in der gleichen Weise gewonnenes Präparat hat GRALÉN (Privatmitteilung) gemäss der bei den A- und B-Säuren benutzten Methode (2) das M.-G. 25200, P.-G. 100, gefunden. — Da also die Ausbeute bei diesem Versuche nur $\frac{2}{3}$ der möglichen war, wurde eine Serie von Versuchen mit variierten Reaktionszeiten angestellt. Die Ausbeuten in g je 10 g Holz, die Schwefelgehalte der Produkte, S/C_9, und die dem Ausdruck $C_9H_hO_o = C_9H_{10}O_4 - w\ H_2O - s\ O$ entsprechenden Zusammensetzungen der Baustücke der Ligninkomponenten gehen aus der Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1.

Monate	Ausbeute	S/C_9	h	o	w	s
1	2,0	0,82	9,70	3,95	0,15	−0,10
2	2,6	0,85	9,82	3,94	0,09	−0,03
4	3,2	0,90	9,92	3,93	0,04	0,03
7	3,6	0,95	9,94	3,92	0,03	0,05
12	3,65	0,97	10,08	3,91	−0,04	0,13

Nach einem Jahre dürfte also die Umsetzung zum Schluss gekommen sein, und dann entspricht der S-Gehalt wenigstens 97 % des erwarteten. Die Formeln für die den erhaltenen Li-Th C entsprechenden Baustücke des Lignins stimmen auch mit den oben angestellten Überlegungen überein, und ob den kleinen „Gängen" in den w- und s-Spalten eine reale Bedeutung zuzuschreiben ist, muss dahingestellt werden, da sie kaum ausserhalb der Versuchsfehler liegen.

Gemäss dem Verfahren C und mit Reaktionszeiten von je 6 Monaten wurden dann u. A. die folgenden Ligninpräparate mit Thioglykolsäure umgesetzt:

Nr.

1 Lignin-Thioglykolsäure A.
2 Lignin-Thioglykolsäure A methyliert.
3 u. 4 Ligninsulfonsäure, technisch.
5 Cuproxamlignin.
6 Essigsäurelignin, von Alkohol nicht gelöst.
7 Essigsäurelignin, von Alkohol gelöst.

Nr.

8 HCl-Lignin, technisch.
9 NaOH-Lignin, Reaktionsgemisch in 2 St. auf 170° erhitzt.
10 Wie Nr. 9, aber die Erhitzung 2 St. bei 170° fortgesetzt.
11 Von Alkohol nicht gelöster Teil von Nr. 10.
12 Von Alkohol gelöster Teil von Nr. 10.
13 Wie Nr. 9, aber die Erhitzung bei 170° 5 St. fortgesetzt.
14 Von Alkohol nicht gelöster Teil von Nr. 13.
15 Von Alkohol gelöster Teil von Nr. 13.

Die eventuellen S-Gehalte, S_1/C_9, und Baustücke gemäss $C_9H_{h_1}O_{o_1} = C_9H_{10}O_4 - w_1\ H_2O - s_1\ O$ dieser Präparate gehen aus der Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2.

Nr.	S_1/C_9	h_1	o_1	w_1	s_1
1	0,71	9,27	3,70	0,36	−0,06
2	0,27	8,63	3,58	0,68	−0,26
3 u. 4	0,45	8,66	3,35	0,67	−0,02
5	—	9,16	3,65	0,42	−0,07
6	—	8,50	3,28	0,75	−0,03
7	—	9,81	2,79	0,10	1,11
8	—	—	—	—	—
9	—	8,62	3,17	0,69	0,14
10	—	8,67	3,11	0,66	0,23
11	—	7,93	3,16	1,03	−0,19
12	—	8,49	3,03	0,75	0,22
13	—	8,60	2,87	0,70	0,43
14	—	8,35	3,13	0,82	0,05
15	—	8,31	2,95	0,85	0,20

Die Gehalte des von dem Ausgangsmaterial (S_1/C_9) und des von der herzugekommenen Thioglykolsäure (S_2/C_9) stammenden Schwefels sowie die analog den in der Tabelle 2 angeführten berechneten Lignin-Baustücken der erhaltenen Li-Th C gehen aus der Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3.

Li–Th aus Nr.	S_1/C_9	S_2/C_9	Baustück des Lignins h_2	o_2	w_2	s_2
1	0,71	0,20	9,66	3,77	0,17	0,06
2	0,27	0,56	9,31	3,67	0,35	−0,02
3	0,43	0,44	8,46	3,30	0,77	−0,07
4	0,45	0,41	8,56	3,53	0,72	−0,25
5	—	0,69	9,46	3,86	0,27	−0,13
6	—	0,53	8,83	3,53	0,58	−0,11
7	—	0,46	9,82	2,95	0,09	0,96
8	—	0,64	8,62	3,35	0,69	−0,04
9	—	0,65	8,97	3,27	0,51	0,22
10	—	0,51	8,48	3,18	0,76	0,06
11	—	0,61	8,40	3,41	0,80	−0,21
12	—	0,51	8,73	3,19	0,63	0,18
13	—	0,43	8,29	3,07	0,85	0,08
14	—	0,64	8,50	3,09	0,75	0,16
15	—	0,37	8,20	2,98	0,90	0,12

In der Tabelle 4 sind die aus den S_2/C_9-Werten und den Differenzen $w_1 - w_2$ errechneten, mit grossen Fehlerquellen theoretischer wie experimenteller Art behafteten Mengen der durch Addition und durch Substitution aufgenommenen Thioglykolsäure angegeben.

Tabelle 4.

Nr.	S_2/C_9	$w_1 - w_2$	Addition	Substitution
1	0,20	0,19	0,19	0,01
2	0,56	0,33	0,33	0,23
3	0,44	−0,10	—	0,44
4	0,41	−0,05	—	0,41
5	0,69	0,15	0,15	0,54
6	0,53	0,17	0,17	0,36
7	0,46	0,01	0,01	0,45
8	0,64	—	—	—
9	0,65	0,18	0,18	0,47
10	0,51	−0,10	—	0,51
11	0,61	0,23	0,23	0,38
12	0,51	0,12	0,12	0,39
13	0,43	−0,15	—	0,43
14	0,64	0,07	0,07	0,57
15	0,37	−0,05	—	0,37

Im Vergleich mit der idealisierten Formel $C_9H_{10}O_4$ für das Baustück des Fichtenlignins haben die untersuchten Proben sich als mehr oder weniger stark anhydrisiert erwiesen, und im Zusammenhang mit der also bei ihren Darstellungen eingetretenen Wasserabspaltung dürfte auch das aus den S-Gehalten der Reaktionsprodukte hervorgehende, herabgesetzte Reaktionsvermögen der Proben der Thioglykolsäure gegenüber stehen. Aus den Werten der in der Tabelle 4 angeführten Differenzen $(w_1 - w_2)$, welche in mehr als der Hälfte der Fälle grösser als Null sind, geth hervor, dass bei den betreffenden Umsetzungen ausser dem Ersatz einer Hydroxylgruppe (Substitution) durch einen Mercaptorest auch eine Addition irgend einer Art der Thioglykolsäure an das Lignin mit im Spiel gewesen ist[1]. Ein ähnliches Verhalten hat auch das von BJÖRKMAN (4) aus fein gemahlenem Fichtenholz extrahierte Lignin (5), für welches Baustücke wie $C_9H_{9.79}O_{3.33}$, $C_9H_{9.31}O_{3.41}$ und $C_9H_{9.27}O_{3.65}$ angegeben worden sind (6), gezeigt.

Die Schwerlöslichkeit der Lignin-Thioglykolsäuren und die gute Reproduzierbarkeit der präparativen Versuche über ihre Herstellung haben Versuche veranlasst, nachzusehen, ob die Umsetzung des Fichtenholzes mit der Thioglykolsäure auch für quantitative Zwecke verwendbar gemacht werden könnte. Dies war insofern der Fall, als gemäss einem etwas modifizierten A-Verfahren aus Fichtenholz unter einander gut übereinstimmende Ausbeuten an einer Li-Th A erhalten wurden, aus deren Mittelwert ein Gehalt an Lignin von 24,60 % der Probe errechnet wurde. Als das Holzmehl in verschiedenen Weisen vorbehandelt wurde, lieferte es dann die in der Tabelle 5 angeführten Ausbeuten an Lignin-Thioglykolsäuren mit den auch dort angegebenen S-Gehalten und den aus diesen und den Ausbeuten berechneten Mengen Lignin in Proz. der Proben.

[1] Von einer eventuell eintretenden Mercaptolisierung des Lignins wird vorläufig abgesehen.

Tabelle 5.

Vorbehandlung	Ausbeute, g je 1,0000 g Probe	% S	% Lignin
Keine	0,3237	10,39	24,60
Trocknung bei 140°	0,3104	10,29	23,66
Mit Wasser 4 St. erhitzt	0,3189	10,69	24,01
Mit 2-n. HCl 4 St. erhitzt	0,1924 +	8,25	—
	+ 0,0815	8,72	22,08
Mit 1-n. NaOH 4 St. erhitzt	0,2804	8,84	22,31

Die präparativen Beobachtungen (2), dass das Lignin durch Erhitzung in sauren oder alkalischen Medien der Thioglykolsäure gegenüber schwerer angreifbar wird, wurde somit auch durch diese Versuche bestätigt.

Nach Anweisung des Verf. wurde die beschriebene Methode von SCHMIDT-NIELSEN (7) mit befriedigenden Resultaten an Proben von Kiefernhölzern verwendet und auch bei anderen Nadelhölzern ist sie gemäss den Erfahrungen des Verf. gut verwendbar, während die Reproduzierbarkeit bei einigen Laubhölzern sich als weniger gut gezeigt hat.

Diese Untersuchung wurde in der damaligen org.-chemischen Abteilung des Nobelinstitutes der Kgl. Akademie der Wissenschaften, Stockholm, ausgeführt. Für liebenswürdige Überlassungen von Untersuchungsmaterialen dankt der Verf. den Hrrn. Professor K. FREUDENBERG, Heidelberg, und Professor E. HÄGGLUND, Stockholm, herzlich.

II. Präparative Versuche

1. *Versuche mit Fichtenholz*

Als ein Gemisch aus 22 g lufttrockenen, mit Azeton extrahierten Fichtenholzmehles, entsprechend 20 g Trockensubstanz, 100 g Thioglykolsäure und 10 ml 2-n. Salzsäure, gelegentlich umgerührt, bei gewöhnlicher Temperatur verwahrt wurde, entstand allmählich eine anscheinend gelatinöse Masse, welche nach einem Monat mit 1000 ml Wasser ausgerührt wurde. Das dabei ungelöste bzw. von dem Wasser ausgefällte Material wurde am folgenden Tage agbenutscht, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, wonach es aus 26 g eines fast weissen Pulvers bestand. Nach eintägiger Behandlung mit 300 ml 0,5-n. Natronlauge wurde die dabei ungelöste Masse unter schwachem Unterdruck auf Jena-Filter abfiltriert und mit 100 ml 0,1-n. Natronlauge gewaschen, wonach das dabei erhaltene, braungelbe Filtrat mit 40 ml 5-n. Salzsäure eine käsige Fällung lieferte. Diese ging bis zum folgenden Tage in ein feinkörniges Pulver über, welches nach Waschen mit Wasser, zuerst durch Dekantieren und dann auf der Nutsche zum Schluss aus 5,8 g eines auf Tonscherben getrockneten, schwach crêmefarbenen und etwas griesig zusammengebackenen Pulvers bestand. Dieses Präparat verlor im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid 6,83 % an Gewicht, wonach es analysiert wurde[1, 2].

[1] Auch im folgenden beziehen sich alle analytischen Gewichtsangaben auf in dieser Weise getrocknete Proben.

[2] Sämtliche Elementaranalysen verdankt der Verf. Frau MAJBRITT VESTERGAARD.

Für $C_9H_{8.18}O_{2.18}(OCH_3)_{0.92}(SCH_2COOH)_{0.90}$ (261,77)
ber.: C 53,77, H 5,25, S 11,03, OCH_3 10,91 %,
gef.: C 53,79, H 5,26, S 10,98, OCH_3 10,97 %.
Baustück $C_9H_{10.00}O_{4.00}$.

Als 0,2773 g Sbst. ¼ Minute mit 20 ml 50 %igem Alkohol erwärmt wurden, entstand eine sektfarbene, schwach, nach dem Erkalten stärker opaleszierende Lösung, welche nach annähernder Neutralisierung mit 0,1004-n. Natronlauge und Zusatz von 50 ml Wasser mit Phenolphathalein und insgesamt 9,13 ml der Lauge einen etwas unscharfen Umschlag ergab, Äquiv.-Gew. gef. 302,5, aus dem S-Gehalt ber. 292,0. — Bei einem anderen Versuch wurden 0,2876 g Sbst. in 15,18 ml der Lauge gelöst, wonach die bräunlich gelbe Lösung am folgenden Tage mit 50 ml Wasser verdünnt, mit 5,10 ml 0,1004-n. Salzsäure schwach angesäuert und dann wie oben mit 0,22 ml der Lauge zurücktitriert wurde, Äquiv.-Gew. gef. 278,1.

Eine aus 0,33 g der so erhaltenen Li-Th C, 10 ml Wasser und 0,334 g Soda bereitete Lösung war klar, blassgelb, und zeigte in 1-dm Rohr kein wahrnehmbares Drehungsvermögen. — Eine Probe dieser Lösung lieferte mit Phloroglucin in konz. Salzsäure eine käsige, weisse Fällung, welche schnell schön violettrot gefärbt wurde. — Im Lichte der Quecksilberlampe zeigte die pulverisierte Säure ein starkes, weisses oder sehr schwach bläuliches Fluoreszenzlicht.

Als eine Lösung von 3,0 g des analysierten Produktes in 100 ml 0,5-n. Natronlauge nach einem Tage mit 15 ml 5-n. Salzsäure versetzt wurde, entstand eine käsige Fällung, welche bis zum folgenden Tage in ein voluminöses, feinkörniges Pulver überging. Nach 10 Minuten auf dem Wasserbade bestand das Produkt aus einer weichen Masse, welche beim Erkalten griesig wurde und dann nach Reiben mit Wasser, Abfiltrieren, Waschen mit Wasser bis zur auftretenden Opaleszenz des Waschwassers und Trocknen auf Tonscherben aus 2,8 g eines crêmefarbenen, 7,99 % Feuchtigkeit enthaltenden Pulvers bestand.

Für $C_9H_{8.34}O_{2.31}(OCH_3)_{0.91}(SCH_2COOH)_{0.78}$ (252,76)
ber.: C 54,50, H 5,35, S 9,90, OCH_3 11,17 %,
gef.: C 54,49, H 5,35, S 9,90, OCH_3 11,14 %.
Baustück $C_9H_{10.03}O_{4.00}$.

Über die Bestimmung des Molekulargewichtes dieses Produktes gemäss der von ihm früher beschriebenen Methode (2) hat Professor N. GRALÉN dem Verf. folgendes mitgeteilt:

Die Säure hatte folgende Sedimentationskonstanten:

c_1 %	s
2	1,42
1	1,21
0,5	1,64

Bei c = 0 wird s = 1,6. Die Diffusionskonstante war 5,5, und da die analytische Zusammensetzung des Präparates mit der des bei höherer Temperatur hergestellten gut übereinstimmt, wird das spezifische Volumen 0,72 mit grosser Gewissheit gültig sein. Das Molekulargewicht wird dann 25200 und der Polymerisationsgrad 100.

Bei direkter Titrierung wie oben verbrauchten 0,2799 g Sbst. 9,15 ml der Lauge, Äquiv.-Gew. gef. 304,7, aus dem S-Gehalt ber. 323,9. — Eine Lösung von 0,2753 g Sbst. in 18,47 ml der Lauge wurde am folgenden Tage mit 9,13 ml der Salzsäure und 0,15 ml der Lauge zurücktitriert, Äquiv.-Gew. gef. 288,9. — Bei einem gleichen Versuch mit 0,2764 g Sbst. und 18,40 ml Lauge wurden nach 2 Tagen 9,83 ml Salzsäure und 1,01 ml Lauge verbraucht, Äquiv.-Gew. gef. 287,4.

Gegen WIESNERS Reagens und im Lichte der Quecksilberlampe verhielt sich dieses Präparat wie das Ausgangsmaterial.

Das wässerige Filtrat der ursprünglichen Reaktionsmasse wurde erschöpfend mit Äther extrahiert, wonach auf dem Wasserbade und zum Schluss vor der Wasserstrahlpumpe 83 g Extrakt erhalten wurden. Vor der Ölpumpe und bis zu 110° im Bade wurden daraus 71 g Thioglykolsäure zurückgewonnen und ein sirupöser Rückstand erhalten, welcher 12 g wog und bei der weiteren Bearbeitung nichts kristallisierbares lieferte.

Die von der Natronlauge ungelöste, ursprüngliche Reaktionsmasse wurde durch Dekantieren mit Wasser und gew. Alkohol gewaschen, dann agbesaugt, mit abs. Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet, wonach das Produkt aus 14,6 g eines fast rein weissen Pulvers bestand, welches eine starke WIESNER-Reaktion zeigte, 11,66 % Feuchtigkeit und in trockenem Zustande 4,29 % Asche und 1,89 % S enthielt. Nach 4stündiger Erhitzung von 13,2 g des Produktes auf dem Wasserbade mit 100 ml 2-n. Salzsäure wurden 10,8 g mit Wasser gewaschenes und an der Luft getrocknetes Pulver erhalten, welches nach eintägiger Behandlung mit 100 ml 0,5-n. Natronlauge ein Filtrat lieferte, aus dem mit Salzsäure eine flockige Fällung erhalten wurde, welche nach Erhitzen usw. aus 0,8 g eines korkfarbenen, 7,01 % Feuchtigkeit enthaltenden Pulvers bestand.

Für $C_9H_{7,67}O_{2,04}(OCH_3)_{0,95}(SCH_2COOH)_{0,67}$ (238,98)
ber.: C 56,73, H 5,29, S 8,99, OCH_3 12,34 %,
gef.: C 56,77, H 5,29, S 8,97, OCH_3 12,33 %.
Baustück $C_9H_{9,29}O_{3,66} = C_9H_{10}O_4 - 0,35\ H_2O + 0,01\ O$.

In einer Serie von Versuchen mit verschiedenen Reaktionszeiten wurden dann je 11 g (entsprechend 10 g Trockensubstanz) des Holzmehles mit 50 g Thioglykolsäure und 5 ml 2-n. Salzsäure wie oben behandelt und die nach gewissen Zeiten ungelösten Reaktionsmassen 24 Stunden mit 75 ml 1-n. Natronlauge digeriert, wonach die Filtrate von ungelösten Materialien mit je 20 ml 5-n. Salzsäure versetzt und die dabei entstandenen Fällungen nach kurzen Erhitzungen wie gewöhnlich isoliert wurden. Hierbei wurden die in der Tabelle 6 angegebenen Ausbeuten an Lignin-Thioglykolsäuren der Zusammensetzungen $C_9H_hO_o(OCH_3)_m\ (SCH_2COOH)_t$ mit den Baustücken $C_9H_{h_b}O_{o_b}$ erhalten.

Tabelle 6.

Monate	Ausbeute, g	h	o	m	t	h_b	o_b
1	2,0	7,96	2,21	0,92	0,82	9,70	3,95
2	2,6	8,03	2,15	0,94	0,85	9,82	3,94
4	3,2	8,11	2,11	0,91	0,90	9,92	3,92
7	3,6	8,07	2,05	0,92	0,95	9,94	3,92
12	3,65	8,20	2,03	0,91	0,97	10,08	3,91

Von in den angegebenen Weisen erhaltenen Li-Th C wurden Proben von ca. 3,3 g Gewicht in je 40 ml 1-n. Natronlauge gelöst, die Lösungen nach 2 Tagen mit 40 ml Wasser verdünnt und mit 25 ml 2-n. Salzsäure versetzt, wonach wie gewöhnlich die in der Tabelle 7 angeführten, prozentischen Mengen Verseifungsprodukte der auch dort angegebenen Zusammensetzungen und Baustücke zurückbekommen wurden.

Tabelle 7.

Monate	%	h	o	m	t	h_b	o_b
1	92	7,95	2,16	0,92	0,77	9,64	3,85
2	93	7,96	2,17	0,92	0,80	9,68	3,89
4	93	8,02	2,09	0,92	0,84	9,78	3,85
7	94	8,06	2,10	0,93	0,90	9,89	3,93
12	94	8,11	2,00	0,92	0,93	9,96	3,85

2. *Lignin-Thioglykolsäuren und Thioglykolsäure*

Von einer *Lignin-Thioglykolsäure A* der Zusammensetzung

$$C_9H_{7,66}O_{2,09}(OCH_3)_{0,90}(SCH_2COOH)_{0,71},$$

$$\text{Baustück } C_9H_{9,27}O_{3,70} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}36\ H_2O + 0{,}06\ O,$$

wurden 3,0 g mit 30 g Thioglykolsäure und 3,0 ml 2-n. Salzsäure versetzt, wonach das gelegentlich umgerührte Gemisch nach ein paar Tage bei gew. Temperatur homogen geworden war. Nach insgesamt 6 Monaten wurden 300 ml Wasser zugesetzt, wobei eine Emulsion entstand, welche eine teigige Masse ausschied. Diese Masse lieferte mit 40 ml 1-n. Natronlauge eine rotbraune Lösung, welche nach 2 Tagen mit 100 ml Wasser verdünnt und dann mit 25 ml 2-n. Salzsäure versetzt wurde. Hierbei entstand eine käsige Fällung, welche bis zum folgenden Tage in 2,9 g eines korkfarbenen, 4,97 % Feuchtigkeit und 12,65 % S enthaltenden Pulvers überging. Nach der Behandlung von 2,5 g dieses Pulvers während 2 Tagen mit 25 ml 1-n. Natronlauge usw. wie vorher bestand es aus 2,35 g eines locker zusammengesinterten Pulvers, welches 4,15 % Feuchtigkeit enthielt.

Für $C_9H_{7,87}O_{1,98}(OCH_3)_{0,88}(SCH_2COOH)_{0,91}$ (257,93)
ber.: C 54,48, H 5,17, S 11,31, OCH_3 10,59 %,
gef.: C 54,46, H 5,18, S 11,32, OCH_3 10,60 %.
Baustück $C_9H_{9,66}O_{3,77} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}17\ H_2O - 0{,}06\ O$.

Bei einem Versuch mit einer mit Dimethylsulfat und Natronlauge *methylierten Lignin-Thioglykolsäure A* der Zusammensetzung

$$C_9H_{6,51}O_{1,46}(OCH_3)_{1,85}(SCH_2COOH)_{0,27},$$

$$\text{Baustück } C_9H_{8,63}O_{3,58} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}68\ H_2O + 0{,}26\ O,$$

ergaben 3,0 g davon mit 30 g Thioglykolsäure usw. wie oben 3,1 g eines Rohproduktes mit 10,78 % S. Nach der Behandlung von 2,7 g dieses Produktes während 2 Tagen mit 25 ml 1-n. Natronlauge usw. bestand es aus 2,5 g eines locker zusammengebackenen Pulvers, welches 3,59 % Feuchtigkeit einthielt.

Für $C_9H_{6,90}O_{1,26}(OCH_3)_{1,58}(SCH_2COOH)_{0,83}$ (259,85)
ber.: C 56,57, H 5,48, S 10,24, OCH_3 18,87 %,
gef.: C 56,59, H 5,48, S 10,23, OCH_3 18,88 %.
Baustück $C_9H_{9,31}O_{3,67} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}35\ H_2O + 0{,}02\ O$.

Als 3,0 g einer *Lignin-Thioglykolsäure B* der Zusammensetzung

$$C_9H_{7.51}O_{1.75}(OCH_3)_{0.88}(SCH_2COOH)_{0.97},$$

$$\text{Baustück } C_9H_{9.36}O_{3.60} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}32\ H_2O - 0{,}08\ O,$$

wie oben mit 30 g Thioglykolsäure usw. behandelt wurden, lieferten sie 2,7 g eines hellbraunen Pulvers mit 4,09 % Feuchtigkeit und 12,39 % S. Von diesem Produkte ergaben 2,4 g nach 2-tägiger Behandlung mit 25 ml 1-n. Natronlauge 2,2 g eines 4,74 % Feuchtigkeit enthaltenden Produktes.

Für $C_9H_{7.43}O_{1.70}(OCH_3)_{0.91}(SCH_2COOH)_{0.98}$ (260,30)
ber.: C 54,77, H 5,07, S 12,07, OCH_3 10,85 %,
gef.: C 54,72, H 5,07, S 12,08, OCH_3 10,89 %.
Baustück $C_9H_{9.32}O_{3.59} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}34\ H_2O - 0{,}07\ O$.

3. *Ligninsulfonsäure und Thioglykolsäure*

Als 100 ml einer von *Mo och Domsjö AB, Örnsköldsvik*, erhaltenen Sulfitablauge, welche 150 g Trockensubstanz im Liter, entsprechend 200 g Fichtenholz, enthielt, mit einer Lösung von 3 g β-Naphthylaminhydrochlorid in 50 ml heissem Wasser versetzt wurden, entstand eine käsige Fällung, welche am folgenden Tage aus einem voluminösen Pulver bestand. Nach Abnutschen, Waschen mit 100 ml Wasser und Trocknen auf Tonscherben wog dieses Produkt 8,7 g und enthielt 6,10 % Feuchtigkeit. Mit Korrektion für 0,37 % Asche zeigte es die Zusammensetzung:

Für $C_9H_{7.29}O_{1.98}(OCH_3)_{0.92}(SO_3H)_{0.45}$, 0,56 $C_{10}H_9N$ (292,30)
ber.: C 63,77, H 5,36, N 2,67, S 4,94, OCH_3 9,77 %,
gef.: C 63,76, H 5,36, N 2,69, S 4,94, OCH_3 9,76 %.
Baustück $C_9H_{8.66}O_{3.35} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}67\ H_2O + 0{,}02\ O$.

Von diesem Produkte wurden 3,9 g mit 40 g Thioglykolsäure und 3,0 ml 2-n. Salzsäure versetzt, wonach das Gemisch, gelegentlich umgerührt, bei gewöhnlicher Temperatur verwahrt wurde. Nach vorangegangener Gelatinierung des Salzes entstand hierbei eine dunkelbraune Lösung, welche nach 6 Monaten eine kristallinische Kruste von 1,0 g Gewicht und vom Schmp. 191–194° abgesetzt hatte. Das Filtrat davon lieferte mit 300 ml Wasser eine Emulsion, welche bis zum folgenden Tage eine kleine Menge teigiger Massen absetzte. Die wässerige Lösung wurde mit 5 × 300 ml Äther extrahiert, wonach sie mit den teigigen Massen versetzt und auf dem Wasserbade auf 63 g Rückstand eingedunstet wurde. Dabei ausgeschiedene, griesige oder harzige Massen wurden abfiltriert, mit 100 ml Wasser gewaschen und auf Tonscherben getrocknet, wonach sie 2,1 g wogen. Nach Pulverisierung, Behandlung mit 2 × 50 ml Äther und dann mit 30 ml heissem Wasser bestand das Produkt aus 1,8 g eines beigefarbenen Pulvers, welches 5,04 % Feuchtigkeit enthielt und mit Korrektion für 0,18 % Asche die folgende Zusammensetzung zeigte:

Für $C_9H_{6.71}O_{1.55}(OCH_3)_{0.88}(SO_3H)_{0.43}(SCH_2COOH)_{0.44}$, 0,46 $C_{10}H_9N$ (307,77)
ber.: C 59,94, H 4,99, N 2,09, S 9,06, OCH_3 8,87 %,
gef.: C 59,99, H 4,99, N 2,10, S 9,04, OCH_3 8,84 %.
Baustück $C_9H_{8.46}O_{3.30} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}77\ H_2O + 0{,}07\ O$.

Bei einem anderen Versuch wurden 11,1 g einer wie oben aus derselben Sulfitablauge mit β-Naphthylaminhydrochlorid erhaltenen Fällung mit 80 ml Wasser, 20 ml

1-n. Natronlauge und 100 ml Äther behandelt, wonach 100 ml einer klaren Wasserschicht ausgebildet wurden. Eine zwischen dieser und der ätherischen Schicht befindliche, gelatinöse Schicht wurde mit 30 ml Wasser und gleich viel Äther geschüttelt, wonach eine nur unbedeutende Zwischenschicht entstand. Die wässerigen Lösungen wurden vereinigt und ein Viertel von dem Gemisch auf dem Wasserbade eingedunstet, wobei als Rückstand 2,2 g ligninsulfonsaures Natron als braunes Glas erhalten wurden. Dieses Glas wurde mit 20 g Thioglykolsäure und 2,0 ml 2-n. Salzsäure versetzt, wonach nach 2 Tagen eine homogene, dunkelbraune Lösung entstanden war. Nach 6 Monaten hatte diese Lösung 0,4 g eines kristallinischen Pulvers vom Schmp. 191–194° ausgeschieden und das Filtrat davon lieferte mit 200 ml Wasser ein homogenes Gemisch, welches nach Ausschütteln mit 2 × 250 ml Äther auf dem Wasserbade auf 36 g Gewicht eingedunstet wurde. Der Rückstand bestand aus einer klaren, dunkelbraunen Lösung, welche mit 18 ml 2-n. Natronlauge neutralisiert wurde und dann mit 5 ml 2-n. Salzsäure und einer heissen Lösung von 1,0 g β-Naphthylaminhydrochlorid in 10 ml Wasser versetzt wurde. Hierbei entstand eine Emulsion, welche teigige, am folgenden Tage spröde und harzige Massen absetzte. Nach Erwärmen mit Wasser usw. wie oben bestand das Produkt aus 2,1 g eines locker zusammengesinterten, hellbraunen Pulvers, welches 6,46 % Feuchtigkeit enthielt.

Für $C_9H_{6,78}O_{1,75}(OCH_3)_{0,92}(SO_3H)_{0,45}(SCH_2COOH)_{0,41}$, 0,56 $C_{10}H_9N$ (325,08)
ber.: C 60,37, H 4,91, N 2,41, S 8,48, OCH_3 8,78 %,
gef.: C 60,31, H 5,04, N 2,42, S 8,45, OCH_3 8,81 %.
Baustück $C_9H_{8,56}O_{3,53} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}72\ H_2O + 0{,}25\ O$.

Die bei den beiden Versuchen aus den Reaktionsgemischen ausgeschiedenen Kristallpulver wurden vereinigt, in Sodalösung gelöst und daraus mit Salzsäure als feinkristallinisches, bei 194–196° schmelzendes Pulver zurückgewonnen. Bei der Umkristallisation von 1,8 g davon aus 1 l Wasser wurden mikroskopische, zugespitzte Prismen erhalten, welche gemäss dem Schmp. 207–209°, und der Zusammensetzung,

für $C_{12}H_{16}O_8S_6$ (480,64)
ber.: C 29,98, H 3,36, S 40,02 %, Äquiv.-Gew. 120,2,
gef.: C 30,13, H 3,40, S 40,27 %, Äquiv.-Gew. 122,4,

aus der von SCHÖBERL entdeckten (8, 9) und näher (10) untersuchten Thioglykolid-bis-mercaptolessigsäure bestanden.

4. *Cuproxamlignin und Thioglykolsäure*

Das von Professor K. FREUDENBERG erhaltene *Cuproxamlignin* bestand aus einem korkfarbenen Pulver, welches weder von Natronlauge noch von Alkohol merkbar gelöst wurde, 8,29 % Feuchtigkeit enthielt und bei der Analyse die folgende Zusammensetzung zeigte:

Für $C_9H_{8,24}O_{2,73}(OCH_3)_{0,92}$ (188,63)
ber.: C 63,16, H 5,88, OCH_3 15,14 %,
gef.: C 63,17, H 5,88, OCH_3 15,08 %.
Baustück $C_9H_{9,16}O_{3,65} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}42\ H_2O + 0{,}07\ O$.

Von diesem Lignin wurden 5,5 g mit 50 g Thioglykolsäure und 5 ml 2-n. Salzsäure wie gewöhnlich behandelt, wobei allmählich eine homogene, dickflüssige Lösung entstand. Nach 6 Monaten lieferte diese mit 500 ml Wasser eine Emulsion, welche eine plastische Masse ausschied. Beim kurzen Erwärmen dieser Masse mit 100 ml Wasser wurde sie kautschukartig und dann beim Erkalten weich harzig. Nach Kneten mit Wasser und Trocknen auf Tonscherben wog sie 8,4 g, und mit 80 ml 1-n. Natronlauge lieferte sie eine dunkelbraune Lösung, welche nach 2 Tagen mit 200 ml Wasser und 20 ml 5-n. Salzsäure eine käsige Fällung lieferte. Nach Erwärmen während einiger Minuten auf dem Wasserbade bestand das Produkt aus 6,3 g eines locker zusammengesinterten Pulvers, welches 4,64 % Feuchtigkeit enthielt.

Für $C_9H_{7,89}O_{2,29}(OCH_3)_{0,88}(SCH_2COOH)_{0,69}$ (242,86)
ber.: C 55,68, H 5,23, S 9,11, OCH_3 11,24 %,
gef.: C 55,69, H 5,23, S 9,12, OCH_3 11,20 %.
Baustück $C_9H_{9,46}O_{3,86} = C_9H_{10}O_4 - 0,27\ H_2O + 0,13\ O$.

5. *Essigsäurelignine und Thioglykolsäure*

Das auch von Professor FREUDENBERG erhaltene *Essigsäurelignin* bestand aus einem korkfarbenen Pulver, von dem 6,3 g 5 Stunden mit 110 ml gew. Alkohol geschüttelt wurden, wonach 2,7 g mit 25 ml desselben Alkohols gewaschenes, dunkelbraunes und bei dem Trocknen an der Luft harzig zusammengebacktes Pulver als ungelöster Rest erhalten wurden, während das Filtrat bei der freiwilligen Eindunstung 3,6 g eines braunen, glasigen Rückstands lieferte. Als 6,1 g in dieser Weise erhaltene, ungelöste Anteile mit 100 ml Alkohol wie vorher behandelt wurden, wurden 5,5 g davon ungelöst, während das Filtrat 0,6 g Eindustungsrest lieferte. Das ungelöste Material wurde mit 30 ml 1-n. Natronlauge behandelt, wobei nach Gelatinierung eine dunkelbraune Lösung entstand, welche nach Verdünnung mit 100 ml Wasser mit 12 ml 5-n. Salzsäure versetzt wurde. Hierbei entstand eine gelatinöse Fällung, welche nach 15 Minuten auf dem Wasserbade aus einem voluminösen, nach dem Erkalten etwas grobkörnigeren Pulver bestand und nach Abfiltrierung, Waschen mit Wasser und Trocknung auf Tonscherben aus 4,7 g dunkelbraunen, 7,77 % Feuchtigkeit enthaltenden, spröden Massen bestand.

Für $C_9H_{7,61}O_{2,39}(OCH_3)_{0,89}$ (181,47)
ber.: C 65,45, H 5,71, OCH_3 15,22 %,
gef.: C 65,45, H 5,71, OCH_3 15,26 %.
Baustück $C_9H_{8,50}O_{3,28} = C_9H_{10}O_4 - 0,75\ H_2O + 0,03\ O$.

Von dem analysierten Produkte wurden 2,5 g mit 25 g Thioglykolsäure und 2,5 ml 2-n. Salzsäure versetzt, wobei eine dunkelbraune Lösung entstand, welche nach 6 Monaten wie gewöhnlich verarbeitet wurde und dabei 3,5 g auf Tonscherben getrocknetes Reaktionsprodukt lieferte. Mit 35 ml 1-n. Natronlauge lieferte dieses Produkt eine dunkelbraune Lösung, welche nach 2 Tagen mit 100 ml Wasser und 25 ml 2-n. Salzsäure eine käsige Fällung ergab. Diese Fällung bestand am folgenden Tage aus einem voluminösen Pulver, welches auf dem Wasserbade nach einigen Minuten in eine teigige Masse übergegangen war. Beim Erkalten des Gemisches erstarrte die Masse zu einem griesig harzigen Pulver, welches nach Reiben mit Wasser, Abfiltrieren usw. zum Schluss aus 2,7 g eines auf Tonscherben getrockneten, kakaofarbenen Pulvers bestand. Dieses Pulver enthielt 6,39 % Feuchtigkeit und 7,99 % S. Nach

neuer Behandlung von 2,3 g davon mit 15 ml 1-n. Natronlauge wie vorher wurden 2,2 g eines beigefarbenen, locker aggregierten Pulvers erhalten, welches 6,70 % Feuchtigkeit enthielt.

Für $C_9H_{7,40}O_{2,10}(OCH_3)_{0,90}(SCH_2COOH)_{0,53}$ (225,36)
ber.: C 58,41, H 5,23, S 7,54, OCH_3 12,39 %,
gef.: C 58,44, H 5,23, S 7,51, OCH_3 12,36 %.
Baustück $C_9H_{8,83}O_{3,53} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}58\ H_2O + 0{,}11\ O$.

Von dem alkohollöslichen Anteil des Essigsäurelignins wurden 8 g mit 100 ml 0,5-n. Natronlauge geschüttelt, wobei eine dunkelbraune Lösung entstand, welche nach Verdünnen mit 50 ml Wasser mit 15 ml 5-n. Salzsäure versetzt wurde. Hierbei entstand eine käsig gelatinöse Fällung, welche am folgenden Tage aus einem voluminösen Pulver bestand und dann nach 15 Minuten auf dem Wasserbade in eine teigige, nach dem Erkalten spröde und harzige Masse übergegangen war. Nach Reiben mit Wasser usw. wurden 7 g auf Tonscherben getrocknete, lockere Massen erhalten, welche 5,51 % Feuchtigkeit enthielten.

Für $C_9H_{9,08}O_{2,06}(OCH_3)_{0,73}$ (172,86)
ber.: C 67,60, H 6,57, OCH_3 13,11 %,
gef.: C 67,63, H 6,57, OCH_3 13,11 %.
Baustück $C_9H_{9,81}O_{2,79} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}10\ H_2O - 1{,}11\ O$.

Von diesem Lignin lieferten 3,0 g mit 30 g Thioglykolsäure und 3,0 ml 2-n. Salsäure beim Verarbeiten des Gemisches nach 6 Monaten eine teigige Masse, welche in 1-n. Natronlauge gelöst wurde und dann durch Salzsäure als 3,0 g eines locker zusammengesinterten, hell zimmtfarbenen Pulvers ausgefällt wurde. Das Produkt enthielt 3,92 % Feuchtigkeit und 7,62 % S. Nach erneuerter Behandlung von 2,55 g davon mit 15 ml 1-n. Natronlauge usw. wurden zum Schluss 2,35 g beigefarbenes, 5,25 % Feuchtigkeit enthaltendes Pulver zurückgewonnen.

Für $C_9H_{8,65}O_{1,78}(OCH_3)_{0,71}(SCH_2COOH)_{0,46}$ (209,23)
ber.: C 61,02, H 5,86, S 7,05, OCH_3 10,53 %,
gef.: C 61,02, H 5,86, S 7,04, OCH_3 10,53 %.
Baustück $C_9H_{9,82}O_{2,95} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}09\ H_2O - 0{,}96\ O$.

6. *Rheinaulignin und Thioglykolsäure*

Von Professor ERIK HÄGGLUND erhaltenes, bei dem *Rheinau*-Prozess ungelöstes *Salzsäurelignin* (11) wurde zu einem dunkelbraunen Pulver zerrieben, von dem 5,4 g, entsprechend 5,0 g Trockensubstanz, 8 Monate mit 50 g Thioglykolsäure und 5,0 ml 2-n. Salzsäure bei gew. Temperatur behandelt wurden. Bei Zusatz von 500 ml Wasser entstand dann eine Emulsion, welche ein Pulver ausschied, welches nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Tonscherben 7,6 g wog und 2,58 % Feuchtigkeit sowie 14,30 % S enthielt. Von diesem Produkte wurden 7,2 g 2 Tage mit 70 ml 1-n. Natronlauge behandelt, wobei gelatinöse Massen ungelöst verblieben. Nach Zusatz von 150 ml Wasser wurden beim Filtrieren in 4 Tagen 150 ml dunkelbraunes Filtrat erhalten, aus dem mit 20 ml 5-n. Salzsäure 2,2 g eines dunkelbraunen Pulvers erhalten wurden. Dieses enthielt 3,79 % Feuchtigkeit und 11,67 % S; nach der Behandlung von 1,7 g davon während 3 Tagen mit 15 ml 1-n. Natronlauge, Zusatz von 50 ml Wasser und 10 ml 2-n. Salzsäure usw. wurden 1,5 g braunes, lockeres, 4,49 % Feuchtigkeit enthaltendes Pulver zurückerhalten.

Für $C_9H_{7.34}O_{2,07}(OCH_3)_{0,64}(SCH_2COOH)_{0,64}$ (226,78)
ber.: C 57,83, H 4,97, S 9,05, OCH_3 8,76 %,
gef.: C 57,82, H 4,97, S 9,07, OCH_3 8,74 %.
Baustück $C_9H_{8,62}O_{3,35} = C_9H_{10}O_4 - 0,69\ H_2O + 0,04\ O$.

7. *Alkalilignine und Thioglykolsäure*

Versuch 1.

Von mit Azeton extrahiertem Fichtenholzmehl wurden 33,2 g, entsprechend 30,0 g Trockensubstanz, mit 180 ml 1-n. Natronlauge im Laufe von 2 Stunden auf 170° erhitzt, worauf nach dem Erkalten das ungelöste Material abgenutscht und mit 200 ml Wasser gewaschen wurde. Es wurde dann in 1000 ml Wasser aufgeschlämmt, das Wasser am folgenden Tage abdekantiert und das ungelöste in der gleichen Weise noch dreimal mit Wasser behandelt, wonach es wieder abgenutscht, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Es bestand dann aus 22,3 g eines dunkel sandfarbenen Pulvers, welches 8,89 % Feuchtigkeit (Ausbeute also 67,7 %) und 4,10 % Methoxyl enthielt. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure lieferte eine Probe davon 25,25 % KLASON-Lignin der Zusammensetzung:

Für $C_9H_{7,27}O_{2,47}S_{0,02}(OCH_3)_{0,92}$ (184,16)
ber.: C 64,69, H 5,49, S 0,37, OCH_3 15,51 %,
gef.: C 64,69, H 5,49, S 0,37, OCH_3 15,48 %.
Baustück $C_9H_{8,19}O_{3,39} = C_9H_{10}O_4 - 0,90\ H_2O + 0,29\ O$.

Von dem zurückgewonnenen Holzmateriale wurden 10,9 g, entsprechend 10,0 g Trockensubstanz, auf dem Wasserbade 4 Stunden mit 5 g Thioglykolsäure und 50 ml 2-n. Salzsäure erhitzt, wonach aus der dabei ungelösten Masse mit 60 ml 0,5-n. Natronlauge usw. 3,0 g einer Lignin-Thioglykolsäure A erhalten wurden, welche aus einem graugelben Pulver bestand und 5,66 % Feuchtigkeit enthielt.

Für $C_9H_{8,04}O_{2,13}(OCH_3)_{0,86}(SCH_2COOH)_{0,59}$ (230,72)
ber.: C 57,47, H 5,41, S 8,20, OCH_3 11,57 %,
gef.: C 57,50, H 5,42, S 8,17, OCH_3 11,63 %.
Baustück $C_9H_{9,49}O_{3,58} = C_9H_{10}O_4 - 0,25\ H_2O - 0,17\ O$.

Die von der Natronlauge ungelöste Masse wurde wie oben mit Wasser behandelt und bestand dann nach dem Trocknen an der Luft aus 6,3 g einer blass graugelben Masse, welche vom WIESNERschen Reagens nur schwach gerötet wurde und 6,40 % Feuchtigkeit enthielt. Von dem ursprünglichen Holzmaterial wurden also 39,8 % zurückgewonnen.

Die dunkelbraunen „Schwarzlaugen" von drei Versuchen, welche zusammen mit den ersten Waschwässern ein Volumen von 1300 ml einnahmen, wurden mit 50 g Schwefelsäure in etwas Wasser versetzt, wobei eine Fällung entstand, welche am folgenden Tage aus einem feinkörnigen, äusserst voluminösen Pulver bestand. Beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade wurde das Pulver grobkörniger; nach dem Erkalten wurde es abfiltriert, mit Wasser bis zur auftretenden Opalescenz des Waschwassers gewaschen und auf Tonscherben getrocknet. Das so erhaltene Natronlignin wog 6,5 g und bestand aus einem lockeren, graugelben Pulver, welches nach Vanillin roch und 4,78 % Feuchtigkeit enthielt.

Für $C_9H_{7,82}O_{2,37}(OCH_3)_{0,80}$ (178,72)
ber.: C 65,86, H 5,17, OCH_3 13,89 %,
gef.: C 65,84, H 5,17, OCH_3 13,94 %.
Baustück $C_9H_{8,62}O_{3,17} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}69\ H_2O - 0{,}14\ O$.

Von diesem Lignin wurden 4,1 g während 6 Monaten mit 40 g Thioglykolsäure und 4,0 ml 2-n. Salzsäure behandelt, wonach die schon nach einem Tage entstandene, dunkelbraune Lösung mit 400 ml Wasser versetzt wurde. Hierbei entstand eine Emulsion, welche eine teigige Masse ausschied. Beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade wurde die Masse halbflüssig, dann beim Erkalten harzig und nach Reiben mit Wasser, Abfiltrieren usw. wie gewöhnlich wog das Produkt 5,9 g. Bei seiner Behandlung mit 50 ml 1-n. Natronlauge entstand eine dunkelbraune Lösung, welche nach 2 Tagen mit 100 ml Wasser und 15 ml 5-n. Salzsäure versetzt wurde. Hierbei entstand eine käsige Fällung, welche am folgenden Tage pulverförmig geworden war und dann nach Abfiltrieren usw. aus 3,8 g eines gelbbraunen Pulvers bestand, welches 4,62 % Feuchtigkeit und 9,91 % S enthielt. Nach der gleichen Behandlung von 3,3 g dieses Produktes mit 25 ml der Natronlauge und Erhitzen des angesäuerten Gemisches einige Minuten auf dem Wasserbade wurden 3,0 g eines lockeren, beigefarbenen Pulvers erhalten, welches 4,79 % Feuchtigkeit enthielt.

Für $C_9H_{7,54}O_{1,84}(OCH_3)_{0,78}(SCH_2COOH)_{0,65}$ (228,55)
ber.: C 58,22, H 5,22, S 9,12, OCH_3 10,59 %,
gef.: C 58,29, H 5,22, S 9,08, OCH_3 10,57 %.
Baustück $C_9H_{8,97}O_{3,27} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}51\ H_2O - 0{,}22\ O$.

Versuch 2.

Wie beim Versuch 1, aber die Erhitzung des Holzmehles mit der Natronlauge wurde noch 2 Stunden bei 170° fortgesetzt. Ungelöste Masse 17,2 g mit 8,15 % Feuchtigkeit und 1,78 % Methoxyl. KLASON-Lignin 12,12 % der Zusammensetzung:

Für $C_9H_{7,74}O_{2,83}S_{0,026}(OCH_3)_{0,85}$ (188,38)
ber.: C 62,80, H 5,51, S 0,44, OCH_3 14,00 %,
gef.: C 62,78, H 5,51, S 0,45, OCH_3 14,05 %.
Baustück $C_9H_{8,59}O_{3,68} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}70\ H_2O + 0{,}38\ O$.

Nach der Erhitzung einer 10,0 g Trockensubstanz entsprechenden Menge dieser Masse wie oben mit 5 g Thioglykolsäure und 50 ml 2-n. Salzsäure wurden 9,6 g eines ungelösten Restes erhalten, welcher 5,01 % Feuchtigkeit enthielt; aus diesem wurden nach der Behandlung mit Natronlauge wie oben 8,0 g eines Zelluloserestes erhalten, welcher schwach graugelb gefärbt war und vom WIESNERS Reagens kaum merkbar gerötet wurde. Sein Gehalt an Feuchtigkeit betrug 5,00 %, die Ausbeute an diesem Produkte war also 40,0 % des Holzmehles. — Aus dem Laugenfiltrate wurden durch Fällung mit Salzsäure usw. 1,3 g Lignin-Thioglykolsäure A erhalten, welche aus einem graugelben, 5,02 % Feuchtigkeit enthaltenden Pulver bestand.

Für $C_9H_{7,97}O_{1,95}(OCH_3)_{0,82}(SCH_2COOH)_{0,40}$ (209,22)
ber.: C 60,96, H 5,60, S 6,13, OCH_3 12,17 %,
gef.: C 60,90, H 5,63, S 6,19, OCH_3 12,24 %.
Baustück $C_9H_{9,19}O_{3,17} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}40\ H_2O - 0{,}43\ O$.

Aus den Schwarzlaugen von drei Ansätzen wurden 14 g Natronlignin erhalten, welches 4,94 % Feuchtigkeit enthielt.

Für $C_9H_{7,87}O_{2,31}(OCH_3)_{0,80}$ (177,81)
ber.: C 66,19, H 5,82, OCH_3 13,96 %,
gef.: C 66,19, H 5,82, OCH_3 13,91 %.
Baustück $C_9H_{8,67}O_{3,11} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}66\ H_2O - 0{,}23\ O$.

Von dem analysierten Lignin ergab eine 5,0 g Trockensubstanz entsprechende Menge mit 50 g Thioglykolsäure und 5,0 ml 2-n. Salzsäure wie gewöhnlich zum Schluss 3,9 g einer Lignin-Thioglykolsäure C als ein zimmtfarbenes Pulver, welches 4,94 % Feuchtigkeit enthielt.

Für $C_9H_{7,18}O_{1,88}(OCH_3)_{0,79}(SCH_2COOH)_{0,51}$ (216,39)
ber.: C 60,00, H 5,16, S 7,56, OCH_3 11,33 %,
gef.: C 60,00, H 5,16, S 7,57, OCH_3 11,30 %.
Baustück $C_9H_{8,48}O_{3,18} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}76\ H_2O - 0{,}06\ O$.

Nach 2maligen Behandlungen von 5,8 g dieses Lignins während 5 Stunden mit je 100 ml gew. Alkohol waren 3,0 bzw. 2,8 g davon ungelöst verblieben. Mit 25 ml 1-n. Natronlauge lieferte der zum Schluss ungelöste Teil eine dunkelbraune Lösung, welche nach dem Verdünnen mit 25 ml Wasser mit 15 ml 2-n. Salzsäure versetzt wurde und dann eine käsige Fällung lieferte. Bis zum folgenden Tage ging diese in ein voluminöses Pulver über, welches beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade grobkörniger wurde und dann nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Tonscherben aus 2,5 g schwarzbraunen, zusammengesinterten Kuchen bestand. Das Produkt lieferte ein graubraunes Pulver, welches 7,77 % Feuchtigkeit enthielt und mit Korrektion für 0,30 % Asche die folgende Zusammensetzung zeigte:

Für $C_9H_{7,08}O_{2,31}(OCH_3)_{0,85}$ (178,57)
ber.: C 66,25, H 5,44, OCH_3 14,77 %,
gef.: C 66,23, H 5,44, OCH_3 14,79 %.
Baustück $C_9H_{7,93}O_{3,16} = C_9H_{10}O_4 - 1{,}03\ H_2O + 0{,}19\ O$.

Von dem analysierten Produkte wurden 0,4 g mit 5 g Thioglykolsäure und 0,5 ml 2-n. Salzsäure versetzt, wonach bald eine dunkelbraune Lösung entstand, welche nach 6 Monaten mit 50 ml Wasser versetzt wurde. Dabei entstand eine Emulsion, welche bis zum folgenden Tage 0,5 g griesiges Pulver ausschied. Nach 2tägiger Behandlung dieses Pulvers mit 10 ml 1-n. Natronlauge wurden daraus mit Salzsäure 0,35 g Fällung erhalten, welche aus einem beigefarbenen Pulver bestand und 4,18 % Feuchtigkeit enthielt.

Für $C_9H_{6,95}O_{1,96}(OCH_3)_{0,84}(SCH_2COOH)_{0,61}$ (228,10)
ber.: C 58,23, H 4,99, S 8,58, OCH_3 11,43 %,
gef.: C 58,26, H 5,00, S 8,57, OCH_3 11,41 %.
Baustück $C_9H_{8,40}O_{3,41} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}80\ H_2O + 0{,}21\ O$.

Die Alkoholfiltrate oben lieferten bei freiwilliger Eindunstung 2,8 + 0,15 g braune, glasige Rückstände, welche zusammen in 25 ml 1-n. Natronlauge gelöst wurden. Nach Zusatz von 25 ml Wasser lieferte die Lösung mit 15 ml 2-n. Salzsäure wie oben 2,7 g eines Pulvers mit 7,00 % Feuchtigkeit.

Für $C_9H_{7,71}O_{2,25}(OCH_3)_{0,78}$ (176,07)
ber.: C 66,71, H 5,75, OCH_3 13,75 %,
gef.: C 66,75, H 5,75, OCH_3 13,69 %.
Baustück $C_9H_{8,49}O_{3,03} = C_9H_{10}O_4 - 0{,}75\ H_2O - 0{,}22\ O$.

Von diesem Produkte lieferten 1,1 g mit 11 g Thioglykolsäure und 1,1 ml 2-n. Salzsäure usw. wie gewöhnlich zum Schluss 0,9 g eines kakaofarbenen Pulvers, welches 3,73 % Feuchtigkeit enthielt.

Für $C_9H_{7,49}O_{1,95}(OCH_3)_{0,73}(SCH_2COOH)_{0,51}$ (215,96)
ber.: C 59,78, H 5,23, S 7,57, OCH_3 10,49 %,
gef.: C 59,82, H 5,24, S 7,53, OCH_3 10,56 %.
Baustück $C_9H_{8,73}O_{3,19} = C_9H_{10}O_4 - 0,63\ H_2O - 0,18\ O$.

Versuch 3.

Wie die vorigen, aber Erhitzung bei 170° während 5 Stunden. Aus drei Ansätzen wurden hier 16 g Lignin mit einem Gehalt an Feuchtigkeit von 4,89 % erhalten, wonach der ungelöste, graugelbe, 7,05 % Feuchtigkeit enthaltende Zelluloserest 40,8 g wog. Dieser Rest lieferte 5,00 % KLASON-Lignin der Zusammensetzung:

Für $C_9H_{7,76}O_{3,16}S_{0,015}(OCH_3)_{0,79}$ (191,47)
ber.: C 61,41, H 5,33, S 0.25, OCH_3 12,80 %,
gef.: C 61,40, H 5,33, S 0,25, OCH_3 12,76 %.
Baustück $C_9H_{8,55}O_{3,95} = C_9H_{10}O_4 - 0,72\ H_2O + 0,67\ O$.

Aus 10,0 g (Trockensubstanz) des Zelluloserestes wurden nach 4-stündiger Erhitzung mit 10 g Thioglykolsäure und 100 ml 2-n. Salzsäure 8,5 g eines von Natronlauge ungelösten, neuen Zelluloserestes erhalten, welcher 4,38 % Feuchtigkeit enthielt, entsprechend einer Ausbeute an Zellulose von 34,1 % des Holzmehles. Mit Phloroglucin und Salzsäure ergab diese Zellulose nur eine kaum sichtbare Färbung. — Aus dem Laugenfiltrate wurden 0,55 g einer Lignin-Thioglykolsäure A erhalten, welche aus einem graugelben, 4,59 % Feuchtigkeit enthaltenden Pulver bestand.

Für $C_9H_{7,52}O_{1,95}(OCH_3)_{0,83}(SCH_2COOH)_{0,33}$ (202,70)
ber.: C 62,15, H 5,47, S 5,22, OCH_3 12,73 %,
gef.: C 62,16, H 5,47, S 5,20, OCH_3 12,69 %.
Baustück $C_9H_{8,68}O_{3,11} = C_9H_{10}O_4 - 0,66\ H_2O - 0,23\ O$.

Das 4,89 % Feuchtigkeit enthaltende Natronlignin zeigte die folgende Zusammensetzung:

Für $C_9H_{7,81}O_{2,08}(OCH_3)_{0,79}$ (170,76)
ber.: C 67,67, H 5,91, OCH_3 14,11 %,
gef.: C 67,67, H 5,91, OCH_3 14,15 %.
Baustück $C_9H_{8,60}O_{2,87} = C_9H_{10}O_4 - 0,70\ H_2O - 0,43\ O$.

Von diesem Lignin wurden 5,3 g mit 50 g Thioglykolsäure und 5 ml 2-n. Salzsäure versetzt, wonach bis zum folgenden Tage eine dunkelbraune Lösung entstand. Beim Verarbeiten nach 6 Monaten wurden daraus 8 g einer rohen Lignin-Thioglykolsäure erhalten, welche in 75 ml 1-n. Natronlauge gelöst wurde. Als nach 2 Tagen die Lösung mit Salzsäure angesäuert wurde, entstand eine beigefarbene Fällung, welche 5,0 g wog und 3,44 % Feuchtigkeit sowie 7,09 % S enthielt. Nach neuer Behandlung von 4,45 g davon mit 30 ml 1-n. Natronlauge wie vorher wurden 4,4 g einer Lignin-Thioglykolsäure C als ein beigefarbenes, 5,42 % Feuchtigkeit enthaltendes Pulver erhalten.

Für $C_9H_{7,09}O_{1,87}(OCH_3)_{0,77}(SCH_2COOH)_{0,43}$ (208,20)
ber.: C 61,32, H 5,18, S 6,62, OCH_3 11,48 %,
gef.: C 61,26, H 5,17, S 6,68, OCH_3 11,46 %.
Baustück $C_9H_{8,29}O_{3,07} = C_9H_{10}O_4 - 0,85\ H_2O - 0,08\ O$.

Von demselben Natronlignin wurden 6,8 g während 5 Stunden mit 125 ml gew. Alkohol geschüttelt, wonach 3,3 g mit demselben Alkohol gewaschenes Lignin ungelöst verblieben. Nach ähnlicher Behandlung davon mit 75 ml Alkohol waren noch 2,9 g Lignin ungelöst, welches mit 25 ml 1-n. Natronlauge eine dunkelbraune Lösung lieferte. Nach Verdünnen mit 25 ml Wasser ergab diese Lösung mit Salzsäure eine gelatinöse Fällung, welche auf dem Wasserbade in ein feinkörniges Pulver überging und nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Tonscherben 2,8 g wog und 5,65 % Feuchtigkeit enthielt.

Für $C_9H_{7,49}O_{2,27}(OCH_3)_{0,86}$ (178,65)
ber.: C 66,29, H 5,68, OCH_3 14,94 %,
gef.: C 66,32, H 5,68, OCH_3 14,87 %.
Baustück $C_9H_{8,35}O_{3,13} = C_9H_{10}O_4 - 0,82\ H_2O - 0,05\ O$.

Von diesem umgefällten Lignin wurden 1,0 g mit 10 g Thioglykolsäure und 1,0 ml 2-n. Salzsäure versetzt, wonach bis zum folgenden Tage eine dunkelbraune Lösung entstand, welche nach 6 Monaten mit 100 ml Wasser versetzt wurde. Hierbei entstand eine Emulsion, welche 1,4 g eines griesigen Pulvers absetzte. Dieses Pulver lieferte mit 15 ml 1-n. Natronlauge eine dunkelbraune Lösung, welche nach 2 Tagen mit 50 ml Wasser und 10 ml 2-n. Salzsäure versetzt wurde. Hierbei wurde ein voluminöses Pulver ausgefällt, welches beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade grobkörniger wurde, zum Schluss 1,1 g wog und 4,43 % Feuchtigkeit enthielt.

Für $C_9H_{7,01}O_{1,60}(OCH_3)_{0,85}(SCH_2COOH)_{0,64}$ (225,44)
ber.: C 59,29, H 5,13, S 9,10, OCH_3 11,70 %,
gef.: C 59,27, H 5,13, S 9,15, OCH_3 11,63 %.
Baustück $C_9H_{8,50}O_{3,09} = C_9H_{10}O_4 - 0,75\ H_2O - 0,16\ O$.

Die Alkoholfiltrate von dem ungelösten Lignin wurden vereinigt und ergaben bei der freiwilligen Eindunstung 4,3 g braunes Glas, welches in 30 ml 1-n. Natronlauge gelöst wurde. Nach Verdünnen mit 20 ml Wasser lieferte die dunkelbraune Lösung mit 20 ml 2-n. Salzsäure eine gelatinös käsige Fällung, welche bis zum folgenden Tage in ein voluminöses Pulver überging. Auf dem Wasserbade ging diese Fällung in eine teigige Masse über, welche beim Erkalten fest wurde und dann nach Pulverisieren unter Wasser usw. zum Schluss aus 3,8 g eines hellbraunen, 5,08 % Feuchtigkeit enthaltenden Pulvers bestand.

Für $C_9H_{7,54}O_{2,18}(OCH_3)_{0,77}$ (174,47)
ber.: C 67,25, H 5,69, OCH_3 13,71 %,
gef.: C 67,25, H 5,69, OCH_3 13,71 %.
Baustück $C_9H_{8,31}O_{2,95} = C_9H_{10}O_4 - 0,85\ H_2O - 0,20\ O$.

Als 1,6 g dieses Lignins mit 16 g Thioglykolsäure und 1,6 ml 2-n. Salzsäure behandelt wurden, entstand bis zum folgenden Tage eine dunkelbraune Lösung, welche nach 6 Monaten mit 160 ml Wasser versetzt wurde. Hierbei trat Emulgierung ein, und wie oben wurden zum Schluss 1,4 g Lignin-Thioglykolsäure als ein kakaofarbenes Pulver erhalten, welches 5,23 % Feuchtigkeit und 7,23 % S enthielt. Als eine Lösung

von 0,75 g dieses Produktes in 10 ml 1-n. Natronlauge nach 2 Tagen mit 25 ml Wasser und 8 ml 2-n. Salzsäure versetzt wurde, entstand eine gelatinöse Fällung, welche nach Erhitzung usw. aus 0,6 g eines graubraunen, 4,95 % Feuchtigkeit enthaltenden Pulvers bestand.

Für $C_9H_{7,08}O_{1,86}(OCH_3)_{0,75}(SCH_2COOH)_{0,37}$ (201,97)
ber.: C 62,38, H 5,21, S 5,87, OCH_3 11,52 %,
gef.: C 62,32, H 5,21, S 5,93, OCH_3 11,43 %.
Baustück $C_9H_{8,20}O_{2,98} = C_9H_{10}O_4 - 0,90\ H_2O - 0,12\ O$.

III. Quantitative Versuche

Von dem mit Azeton extrahierten Fichtenholzmehle, welches bei 105° 8,20 % an Gewicht verlor, wurde eine Probe von ca. 1 g Gewicht mit 1 g Thioglykolsäure in 10 ml 2-n. Salzsäure in einem mit kapillär ausgezogenem Glasrohr versehenen Erlenmeyer-Kölbchen eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Herunterspülung der an der Wand des Kölbchens haftenden Partikeln vermittels 0,5 g Thioglykolsäure in 5 ml 2-n. Salzsäure wurde die Erhitzung noch 3 ½ Stunden fortgesetzt und dann nach Abkühlung die ungelöste Masse in ein mit Glasstöpsel versehenes Glasfilter-Rohr gebracht, mit 25 ml Wasser gewaschen und zuletzt abgesaugt. Die Masse wurde dann in dem Rohr mit 8 ml 0,5-n. Natronlauge ausgerührt und am folgenden Tage die Lauge abgezapft und die ungelöste Masse mit 25 ml 0,1-n. Natronlauge, dann mit Wasser und nachträglich mit 25 ml 0,1-n. Essigsäure, 10 ml Alkohol und 10 ml Äther gewaschen, abgesaugt und die so erhaltene Zellulosemasse, *Zell. 1*, bei 105° getrocknet und gewogen. Die Laugenlösung wurde mit 10 ml 1-n. Salzsäure angesäuert, wobei eine käsige Fällung entstand, welche bis zum folgenden Tage in ein feinkörniges Pulver überging und nach Erhitzen während 5 Minuten auf dem Wasserbade und Erkalten aus griesig harzigen Massen bestand. Diese Massen wurden auf das Glasfilter genommen, mit Wasser bis zu beginnender Opaleszenz im Filtrate gewaschen und nach abschliessender Trocknung im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid gewogen, wobei ein erstes, als *Li-Th 1* bezeichnetes Ligninprodukt erhalten wurde. Die zuerst erhaltene Zell. 1 wurde ein zweites Mal wie oben mit Thioglykolsäure behandelt und lieferte dann *Zell. 2* als ein weisses Pulver, welches nicht oder kaum sichtbar durch Phloroglucin in 5-n. Salzsäure gerötet wurde, sowie ein zweites, als *Li-Th 2* bezeichnetes Ligninprodukt.

Auf 1,0000 g Trockensubstanz umgerechnet ergaben 4 Proben des Holzmehles die in der Tabelle 8 angeführten Mengen (in g) Zellulosereste und Ligninprodukte.

Tabelle 8.

Zell. 1	Zell. 2	Li-Th 1	Li-Th 2	Li-Th (1 + 2)
0,4757	0,4155	0,3142	0,0112	0,3254
0,4447	0,3948	0,3149	0,0056	0,3205
0,4681	0,4084	0,3166	0,0085	0,3249
0,4721	0,4178	0,3140	0,0100	0,3240
			Mittelwert	0,3237

Die Li-Th-1-Produkte wurden zusammengerieben, wonach das wieder wie vorher getrocknete Gemisch die folgende Zusammensetzung zeigte:

Für $C_9H_{7,68}O_{2,22}(OCH_3)_{0,97}(SCH_2COOH)_{0,83}$ (257,07)
ber.: C 54,33, H 5,13, S 10,35, OCH_3 11,71 %,
gef.: C 54,27, H 5,13, S 10,39, OCH_3 11,75 %.
Baustück $C_9H_{9,48}O_{4,02} = C_9H_{10}O_4 - 0,26\ H_2O + 0,28\ O$.

Da bei einigen Vorversuchen die Schwefelgehalte der Li-Th 2 sich nicht wesentlich von denen der Li-Th 1 unterschieden, wurde von der Summe der Gewichte der beiden Produkte eine dem S-Gehalt der Li-Th 1 entsprechende Menge des Thioglykolsäurerestes (SCH_2CO) abgezogen und so aus dem Mittelwert der Tabelle der Gehalt der Probe an Thioglykolsäure-Lignin, Th-Li, zu 24,60 % berechnet.

Proben des Holzmehles, welche zuerst 4 Stunden bei 140° getrocknet waren und dabei, wie bei 105°, 8,2 % an Gewicht verloren hatten, ergaben die in der Tabelle 9 angeführten Resultate:

Tabelle 9.

Zell. 1	Zell. 2	Li-Th 1	Li-Th 2	Li-Th(1+2)
0,4472	0,4013	0,3080	0,0036	0,3116
0,4435	0,4013	0,3071	0,0027	0,3098
0,4469	0,3832	0,3046	0,0037	0,3083
0,4506	0,3996	0,3073	0,0044	0,3117
			Mittelwert	0,3104

Das Gemisch der Li-Th 1 zeigte die Zusammensetzung

$C_9H_{7,71}O_{2,15}(OCH_3)_{0,96}(SCH_2COOH)_{0,82}$ (254,76)
ber.: C 54,69, H 5,16, S 10,32, OCH_3 11,69 %,
gef.: C 54,70, H 5,17, S 10,29, OCH_3 11,73 %.
Baustück $C_9H_{9,49}O_{3,93} = C_9H_{10}O_4 - 0,25\ H_2O + 0,18\ O$ und Th-Li = 23,66 %.

In der folgenden Serie wurden die Holzproben zuerst 4 Stunden auf dem Wasserbade mit je 25 ml Wasser erhitzt, dann abfiltriert, mit dem gleichen Volumen Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet, wonach die Gewichtsverluste durchschnittlich 0,8 % betrugen und die Behandlungen mit Thioglykolsäure die in der Tabelle 10 angeführten Resultate ergaben.

Tabelle 10.

Zell. 1	Zell. 2	Li-Th 1	Li-Th 2	Li-Th(1+2)
0,4474	0,3978	0,3151	0,0031	0,3182
0,4464	0,3972	0,3144	0,0030	0,3174
0,4603	0,4063	0,3163	0,0059	0,3222
0,4455	0,4071	0,3146	0,0033	0,3179
			Mittelwert	0,3189

Die Analyse des Li-Th-1-Gemisches ergab:

Für $C_9H_{7,54}O_{2,03}(OCH_3)_{0,97}(SCH_2COOH)_{0,85}$ (255,81)
ber.: C 54,81, H 5,12, S 10,66, OCH_3 11,77 %,
gef.: C 54,73, H 5,12, S 10,69, OCH_3 11,74 %.
Baustück $C_9H_{9,36}O_{3,85} = C_9H_{10}O_4 - 0,32\ H_2O + 0,17\ O$ und Th-Li = 24,01 %.

Als die Holzmehlproben 4 Stunden wie oben mit je 25 ml 2-n. Salzsäure erhitzt wurden, verloren sie durchschnittlich 21,4 % an Gewicht, und lieferten dann die in der Tabelle 10 angegebenen Ausbeuten an Thioglykolsäure-Produkten:

Tabelle 11.

Zell. 1	Zell. 2	Li-Th 1	Li-Th 2	Li-Th (1 + 2)
0,5162	0,4054	0,1962	0,0823	0,2785
0,5181	0,4069	0,1885	0,0850	0,2735
0,5183	0,4110	0,1985	0,0778	0,2763
0,5284	0,4188	0,1863	0,0811	0,2674
			Mittelwert	0,2739

Das Gemisch der Li-Th 1 zeigte die Zusammensetzung

Für $C_9H_{6,43}O_{1,93}(OCH_3)_{1,00}(SCH_2COOH)_{0,59}$ (230,24)
ber.: C 58,32, H 4,90, S 8,22, OCH_3 13,48 %,
gef.: C 58,26, H 4,90, S 8,25, OCH_3 13,45 %.
Baustück $C_9H_{8,02}O_{3,52} = C_9H_{10}O_4 - 0,99\ H_2O + 0,51\ O$ und Th-Li 1 = 15,57 %.

Die vereinigten Li-Th 2 ergaben bei der Analyse:

Für $C_9H_{6,40}O_{1,89}(OCH_3)_{1,01}(SCH_2COOH)_{0,64}$ (234,43)
ber.: C 57,84, H 4,88, S 8,75, OCH_3 13,37 %,
gef.: C 57,86, H 4,88, S 8,72, OCH_3 13,37 %.
Baustück $C_9H_{8,05}O_{3,54} = C_9H_{10}O_4 - 0,97\ H_2O + 0,51\ O$ und Th-Li 2 = 6,51 %.

Die Summe der beiden Th-Li-Fraktionen wird somit 22,08 %. — Die Zell. 2 wurde hier von dem WIESNERschen Reagens graulich rotbraun gefärbt.

Als zum Schluss die Holzmehlproben 4 Stunden auf dem Wasserbade mit je 25 ml 1-n. Natronlauge erhitzt wurden und dann das ungelöste Material abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet wurde, verloren sie im Mittel 8,6 % an Gewicht, und lieferten dann bei den Behandlungen mit Thioglykolsäure die Resultate der Tabelle 12.

Tabelle 12.

Zell. 1	Zell. 2	Li-Th 1	Li-Th 2	Li-Th (1 + 2)
0,4644	0,4011	0,2570	0,0248	0,2818
0,4584	0,4047	0,2580	0,0215	0,2795
0,4753	0,4255	0,2478	0,0319	0,2797
0,4740	0,4063	0,2494	0,0311	0,2805
			Mittelwert	0,2804

Die vereinigten Li-Th 1 zeigten die Zusammensetzung

Für $C_9H_{7,55}O_{2,36}(OCH_3)_{0,98}(SCH_2COOH)_{0,67}$ (243,95)
ber.: C 55,73, H 5,16, S 8,81, OCH_3 12,47 %,
gef.: C 55,67, H 5,16, S 8,84, OCH_3 12,42 %.

Baustück $C_9H_{9,20}O_{3,95} = C_9H_{10}O_4 - 0,40\ H_2O + 0,35\ O$ und Th-Li = 22,31 %. — Die Zell. 2 wurde hier vom Phloroglucin nicht gefärbt.

Åkarp, Schweden, Juni 1957.

LITERATUR

1. B. Holmberg, Arkiv för Kemi *12*, 33 (1957).
2. B. Holmberg, u. N. Gralén, Ing. Vetensk. Akad. Handl. *162* (1942).
3. B. Holmberg, Papier-Fabr. *36*, 218 (1938).
4. A. Björkman, Svensk Papperstidn. *59*, 477 (1956).
5. A. Björkman u. B. Persson, ibid. *60*, 285 (1957).
6. A. Björkman u. B. Persson, ibid. S. 158.
7. S. Schmidt-Nielsen, Sv. Kem. Tidskr. *53*, 287 (1941).
8. A. Schöberl, Angew. Chem. *64*, 82 (1952).
9. A. Schöberl u. G. Wiehler, ibid. *65*, 33 (1953).
10. A. Schöberl u. G. Wiehler, Lieb. Ann. *595*, 101 (1955).
11. E. Hägglund, Chemistry of Wood. New York, 1951, S. 405.

Tryckt den 13 november 1957

Uppsala 1957. Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB

ARKIV FÖR KEMI Band 12 nr 5

Communicated 5 June 1957 by Arne Fredga

3-Thiophanecarboxylic acid

By Göran Claeson

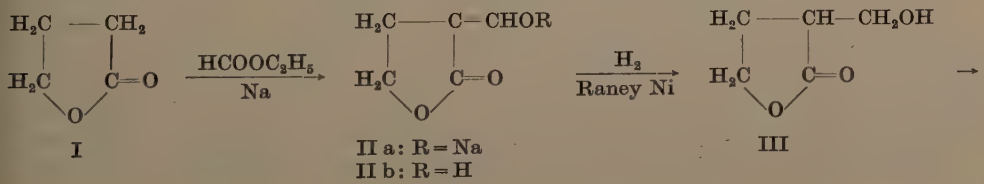
Ernst has prepared 2-thiophanecarboxylic acid (tetrahydro-2-thiophenecarboxylic acid) by reducing 2-thiophenecarboxylic acid with sodium amalgam in water solution (1). The reaction proceeds smoothly and gives a good yield. The 3-thiophanecarboxylic acid has never been synthesized, and the author has now tried the Ernst method to prepare this acid from 3-thiophenecarboxylic acid. This, however, gave a very poor yield of the desired compound, and most of the thiophenecarboxylic acid was recovered unchanged. On applying more vigorous experimental conditions the yield was improved, but still only ten per cent were obtained. One attempt with sodium amalgam in acetic acid and one with aluminium amalgam in water solution were also performed, but both of them left the 3-thiophenecarboxylic acid unchanged. Mozingo and coworkers have succeeded in reducing certain thiophene derivatives with hydrogen and a very large amount of a palladium catalyst (2). The present author has tried this method using smaller amounts of the catalyst. Only part of the required hydrogen was absorbed, and no hydrogenated product could be isolated.

The obvious difference in behaviour of the two thiophenecarboxylic acids towards nascent hydrogen may be explained from known facts about the reactivity of substituted thiophene derivates. The author will return to the matter later.

In order to obtain the 3-thiophanecarboxylic acid in a better yield two other ways were tried. 3-Carbethoxy-4-ketothiophane was prepared by condensation of ethyl thioglycolate and ethyl acrylate in boiling benzene in the presence of sodium ethoxide (3), and attempts were made to reduce the carbonyl group of this compound to a $-CH_2-$ group. A Clemmensen reduction did not give the thiophanecarboxylic acid, but heterogeneous reaction products were formed with loss of hydrogen sulphide. Schmid and Schnetzler (4) have studied the Clemmensen reduction of other 3-ketothiophane-derivates. They also obtained heterogeneous products and isolated one of them, a dimeric linear sulphide containing two carbonyl groups.

Several Wolff-Kishner reductions of 3-carbethoxy-4-ketothiophane, according to Huang-Minlon (5) were also tried. After hydrolysis of the reaction mixture a yellow oil was isolated, which partly consisted of thioglycolic acid. Nothing of the desired 3-thiophanecarboxylic acid could be isolated in spite of variations of the reaction conditions.

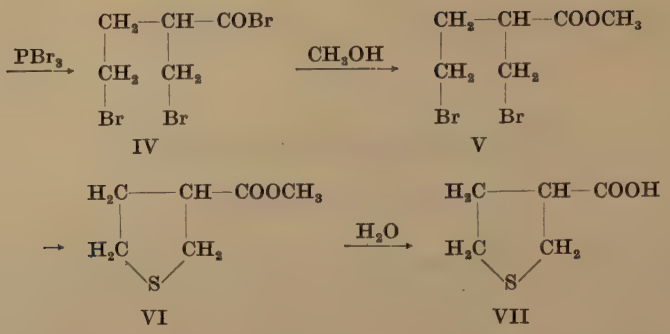
The next attempt to prepare the acid was successful, and 3-thiophanecarboxylic acid was obtained in a good yield through the following steps:



I

II a: R = Na
II b: R = H

III



α-Formyl-γ-butyrolactone (II b) has been prepared by Korte (6) in a yield of 19.5 percent by condensation of γ-butyrolactone and ethyl formate. Hydrogenation of this compound in absolute alcohol with Raney nickel as catalyst gives α-hydroxymethyl-γ-butyrolactone (III) in a good yield (U.S. 2,624,723 (7)). The present author has improved the overall yield of (III). This has been done using the sodium salt (II a) of α-formyl-γ-butyrolactone for hydrogenation in water solution without isolation of the free acid (II b). Treatment of α-hydroxymethyl-γ-butyrolactone (III) with thionylchloride gave only α-chloromethyl-γ-butyrolactone, though butyrolactone when treated under the same conditions gave γ-chlorobutyrylchloride (8). Treatment of the compound (III) with phosphorous tribromide in benzene yields α-bromomethyl-γ-butyrylbromide (IV). The acid bromide (IV) was converted into its methyl ester (V), and alloved to react with sodium sulphide. After hydrolysis, the 3-thiophanecarboxylic acid (VII) was isolated.

Both 2- and 3-thiophanecarboxylic acid contain an asymmetrical carbon and can be resolved into optical antipodes. These resolutions are in progress and will be published later.

Experimental

Reduction of 3-thiophenecarboxylic acid with sodium amalgam.

Three grams of 3-thiophenecarboxylic acid was dissolved in 100 ml 2 *M* sodium hydroxide solution, and 312 g of 4% sodium amalgam was added. The reaction mixture was heated, under mechanical stirring, on a water bath. After about eight hours all the amalgam had reacted. The solution was decanted from the mercury, acidified with hydrochloric acid and extracted with ether. The ether was removed and the remaining yellow oil was dissolved in hot ligroin (b.p. 40–60°). After several days in a refrigerator a total of 0.3 g (10%) of white crystals of 3-thiophanecarboxylic acid separated, m.p. 58–62°. The remaining solution was evaporated and yielded about 2 g of impure thiophenecarboxylic acid, m.p. 100–125°.

Reduction of 3-carbethoxy-4-ketothiophane.

In a flask provided with a reflux condensor and a thermometer were placed 14 g of 3-carbethoxy-4-ketothiophane, 140 ml of diethylene glycol, 12 ml of 99%

hydrazine hydrate and 24 g of potassium hydroxide pellets. The mixture was refluxed (135°) for five hours, then diluted with 200 ml of water and left overnight at room temperature. The alkaline solution was acidified with hydrochloric acid and extracted with ether. The ether extract was dried with magnesium sulphate, the ether removed and the residue distilled in vacuum. Only one constant boiling fraction was obtained, 1 g, b.p. 83°/1.5 mm, m.p. – 10°. This product was shown to be thioglycolic acid. Titration with sodium hydroxide and iodine-solution gave the expected values, and oxidation gave a product the melting point of which was indentical with that of dithiodiglycolic acid.

α-Formyl-γ-butyrolactone, sodium salt (II a)

The salt was prepared according to Korte (9) from 215 g (2.5 moles) of γ-butyrolactone and 185 g (2.5 moles) of ethyl formate, which yielded 305 g (90%) as a pale yellow powder.

α-Hydroxymethyl-γ-butyrolactone (III)

43 g (0.316 mol) of the sodium salt (II a) was dissolved in 50 ml of water and neutralized with conc. acetic acid to pH 5. The solution was placed in a 250 ml autoclave with about one gram of Raney nickel catalyst and hydrogenated at 130 atmospheres and 100° during one hour. Seven solutions from such reductions were put together, made more acid with sulphuric acid and left forty-eight hours for continuous extraction with ether. The ether was distilled from the solution, and water was removed by azeotropic distillation with benzene. Fractionation in vacuum yielded 142 g (55%) colourless liquid, b.p. 95–98°/0.5 mm.

α-Chloromethyl-γ-butyrolactone.

In a 500 ml two-necked flask, equipped with a reflux condensor and a dropping funnel were placed 40.5 g (0.35 mol) of α-hydroxymethyl-γ-butyrolactone, 2 g of anhydrous zinc chloride and 150 ml of sodium dried benzene. Thionyl chloride (100 g) was dissolved in 150 ml of benzene and dropped into the solution. After refluxing four hours the solution was left overnight. Benzene and excess of thionyl chloride were removed, the residue was distilled, and the fraction, b.p. 91–94°/1 mm collected. The yield was 37 g (79%).

Anal. Subst. 55.39 mg: 8.54 ml of 0.05077 *M* NaOH
22.21 mg: 36.05 mg of CO_2; 10.38 mg of H_2O.

$C_5H_7O_2Cl$ (134.56) Calc. C 44.63 %; H 5.24 %; Cl 26.35 %.
Found C 44.30 %; H 5.23 %; Cl 26.33 %.

Methyl α-bromomethyl-γ-bromobutyrate (V)

In a 1-litre three-necked flask, fitted with a reflux condensor carrying a calcium chloride guard tube, a mechanical stirrer and a dropping funnel were placed 110 g (0.95 mol) of α-hydroxymethyl-γbutyrolactone and 150 ml of sodium dried benzene. The stirrer was set in motion, and 400 g of phosphorous tribromide in 150 ml of benzene was added slowly through the dropping funnel. The addition required 30 minutes, after which the solution was refluxed two hours and left overnight. The

clear solution of α-bromomethyl-γ-bromobutyrylbromide was decanted from phosphorous trioxide and poured into a two-necked flask equipped with a reflux condensor the top of which was connected with a trap and an absorption vessel containing water. Through a dropping funnel 300 ml of methanol was dropped into the solution at such a rate that gentle boiling was obtained. This required two hours, and the solution was refluxed for two hours longer. Most of the benzene and methanol was removed at reduced pressure, and the remaining liquid was washed with dilute sodium bicarbonate solution and then with water and finally dried over magnesium sulphate. Part of the liquid (165 ml: 290 ml in total) was taken for distillation in vacuum. The product seemed to decompose rapidly when heated, and no quite pure fraction could be obtained. B.p. 82–92°/0.5–0.8 mm.

Anal. Subst. 55.83 mg: 8.16 ml of 0.05077 *M* NaOH.
22.46 mg: 24.48 mg of CO_2; 8.17 mg of H_2O.

$C_6H_{10}O_2Br_2$ (273.97) Calc. C 26.30%: H 3.68%; Br 58.34%.
Found C 29.74%: H 4.07%; Br 59.30%.

3-Thiophanecarboxylic acid (VII)

The remaining 115 ml of undistilled solution of methyl α-bromomethyl-γ-bromobutyrate (from 47 g (0.41 mol) of α-hydroxymethyl-γ-butyrolactone; cf. the foregoing synthesis) was poured into a methanol solution of sodium sulphide, prepared from 600 ml of methanol and 108 g (0.45 mol) of $Na_2S \cdot 9H_2O$. The reaction mixture was heated two hours on a water bath and then allowed to stand at room temperature for twelve hours. A solution of 40 g of sodium hydroxide in 200 ml of water was added and the heating was continued four hours on a water bath. Most of the methanol was removed under reduced pressure, and the remaining solution was acidified with sulphuric acid and extracted six times with 50 ml portions of ether. In order to remove sulphur, the ether phase was extracted with sodium hydroxide solution, once more acidified with sulphuric acid and extracted with ether. The ethereal solution was dried over magnesium sulphate and the ether removed. The residue was distilled under reduced pressure and 7 g (13 % calc. on α-hydroxymethyl-γ-butyrolactone) of a fraction, b.p. 95–97°/0.3 mm, was collected. The product crystallized on cooling (m.p. 51–57°) and two recrystallizations from ligroin (b.p. 40–60°) gave white plates, m.p. 59–61°.

Anal. Subst. 29.71 mg: 8.88 ml of 0.05077 *M* NaOH.
40.78 mg: 6.08 ml of 0.05077 *M* NaOH.
15.04 mg: 25.11 mg of CO_2; 8.12 mg of H_2O.

$C_5H_8O_2S$ (132.18) Calc. C 45.43%; H 6.10%; S 24.26%; Equiv. wt. 132.18.
Found C 45.44%; H 6.04%; S 24.33%; Equiv. wt. 132.1.

SUMMARY

3-Thiophanecarboxylic acid has been prepared in two different ways. 3-Thiophenecarboxylic acid has been reduced to the tetrahydrothiophene compound, and it has also been obtained from methyl α-bromomethyl-γ-bromobutyrate by ring closure with sodium sulphide. The 3-thiophenecarboxylic acid is far more resistant to reduction with sodium amalgam than the corresponding 2-acid.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his gratitude to Professor Arne Fredga for his kind interest in this work and for stimulating discussions. The author is also indebted to Mr. Hans-Gustav Jonsson for skilful help with the experimental work.

Department of Organic Chemistry, Chemical Institute, University of Uppsala, Sweden.

REFERENCES

1. ERNST, F., Ber. *20*, 518 (1887).
2. MOZINGO, R., HARRIS, S. A., WOLF, D. E., HOFFHINE, C. E., EASTON, N. R., and FOLKERS, K., J. Am. Chem. Soc. *67*, 2092 (1945).
3. BROWN, G. B., BAKER, B. R., BERNSTEIN, S., and SAFIR, S. R., J. Org. Chem. *12*, 155 (1947).
4. SCHMID, H., and SCHNETZLER, E., Helv. Chim. Acta *34*, 894 (1951).
5. HUANG-MINLON, J. Am. Chem. Soc. *68*, 2487 (1946).
6. KORTE, F., and MACHLEIDT, H., Chem. Ber. *88*, 136 (1955).
7. Chemical Abstracts *47*, 11232 (1953), U.S. 2,624,723.
8. Chemical Abstracts *45*, 8031 (1951) Ger. 804,567.
9. KORTE, F., and MACHLEIDT, H., Chem. Ber. *88*, 1684 (1955).

Tryckt den 13 november 1957

Uppsala 1957. Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB

ARKIV FÖR KEMI Band 12 nr 6

Communicated 5 June 1957 by Frans E. Wickman and Arne Ölander

Carbon dioxide proportional counting for natural radiocarbon measurements

By H. Göte Östlund

With 4 figures in the text

ABSTRACT

A modified method for the preparation and purification of carbon dioxide for use in a proportional counting tube, and the apparatus for radiocarbon age determinations are described. The stability and reproducibility of the apparatus is recorded, and statistical aspects on the statement of errors and of limit age are given.

$^{13}C/^{12}C$ ratios for groups of common materials for dating have been measured, and an objective test for the reliability of the whole radiocarbon dating method by measurements of Sequoia tree-rings is reported.

Introduction

The discovery by Libby [1] of the natural production and occurrence of the radioactive carbon isotope ^{14}C has given quite new possibilities for dating the past to archaeologists and geologists. The measurement of natural radiocarbon activities has also appeared to be of interest in other branches of science, e.g. oceanography and geophysics. The special difficulties encountered in these measurements are due to the very low specific activity of the samples, between about 15 and 0 decompositions per minute per gram of carbon, together with the low energy of the emitted β-particles. In the first method used, the carbon dioxide obtained by combustion of the sample was reduced to elementary carbon. This carbon was mounted within a large GM-tube for counting. In order to obtain a sufficiently low background this counter, as well as the gas counting devices described below, has to be surrounded by a heavy shield and a ring of other counting tubes registering the mesons penetrating the shield. The pulses from the outer counters are brought into anti-coincidence with those from the central counter; the meson counts are thus subtracted from the total counts in the central counter.

The drawbacks of the solid carbon method were its poor counting efficiency and its sensitivity for contamination by air-borne radioactive dust particles and gases. These difficulties have been eliminated by making a gaseous compound from the carbon content of the sample, and using that gas for filling a proportional counting tube. As a gaseous sample can be handled in a closed system, the possibility for airborne radioactivity to enter the counter is greatly minimized. Among the gases used for proportional counting, acetylene [2, 3, 4] and carbon dioxide [5, 6, 9] have been used

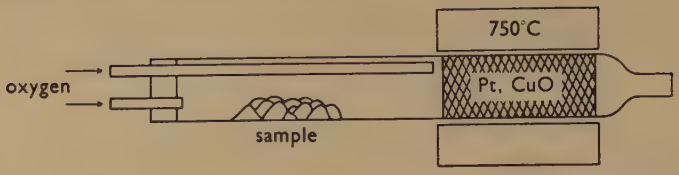


Fig. 1. The combustion tube.

for routine datings, although methane [7, 8] has also been proved usable. Our laboratory is now using the carbon dioxide system, which has been in routine operation since the beginning of 1956.

Preparation of pure carbon dioxide

In order to be used as a counting gas in a proportional counting tube, carbon dioxide must be extremely pure, freedom from electron attaching molecules being of the uttermost importance. Methods for preparing such a pure gas have been described by de Vries and Barendsen [9], and de Vries [10]. Our chemical system resembles these in many respects, but there are several modifications.

The sample, equivalent to about 2.5 g of carbon, is burned with oxygen in a quartz tube, see Fig. 1. Oxygen is led in both at the beginning of the tube and behind the sample, the secondary oxygen being more or less consumed by the tar and other dry-distillation products. This latter oxidation takes place at 750°C in a platinum asbestos plug, where copper oxide is present serving as an extra source of oxygen. Then the gases are dried by passing through a cold trap at −80°C, and led through an oven packed with lead chromate at 450°C, thus removing most of the sulfur dioxide. The carbon dioxide is then frozen out by liquid oxygen in another cold trap. When the combustion is complete, the carbon dioxide is released and absorbed in aqueous ammonia.

After the absorption is finished the absorption flask is flushed with oxygen and rapidly connected to the filtering apparatus, see Fig. 2. Oxygen is passed in at *B* and allowed to bubble through the solution, which is warmed. Hot calcium chloride solution is then added through the separating funnel *C*. The suspension is kept hot at least half an hour for recrystallisation, after which the addition of oxygen is stopped; an Ascarite tube is connected at *D*, and suction applied. Hot water for washing the precipitate is introduced in portions through *C*. It is important to prevent large volumes of air being sucked through the precipitate, owing to the danger of introducing foreign air-borne radioactivity. When the calcium carbonate is free from ammonia, it is no longer dangerous to remove the rubber stopper *E* and return the precipitate to the flask. Exposure to air is thus limited to a few seconds, and the pure exchange reaction between the moist, neutral calcium carbonate and the carbon dioxide of the air can be considered negligible.

The flask containing the carbonate is connected to a vacuum system, and after evacuation the carbon dioxide is reliberated with phosphoric acid. After drying at —80°C, the carbon dioixde is frozen out by liquid air, and the solid is pumped with a Hg-diffusion pump. The carbon dioxide is then evaporated and passed at 450°C through a tube containing silver wool (removes traces of chlorine) and copper (cracks

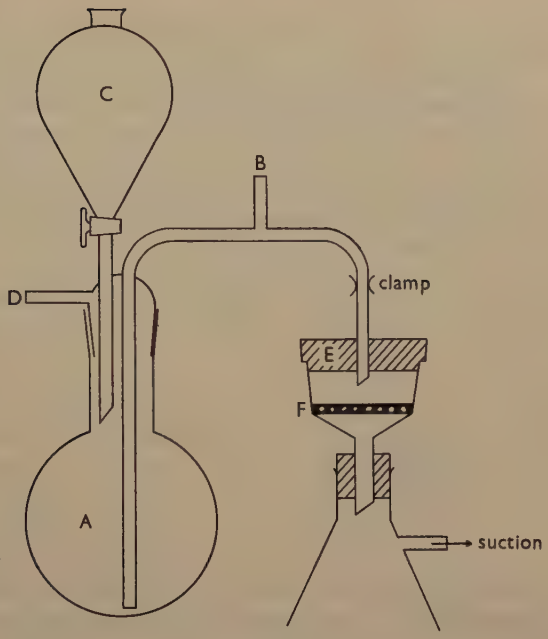


Fig. 2. Precipitation and filtering apparatus. *A*, absorption flask; *E*, rubber stopper; *F*, sintered glass filter.

nitrogen oxide), which is reduced with hydrogen immediately before each time of using. de Vries [10] uses also an oven containing calcium oxide, in which carbon dioxide is taken up at 800°C. After pumping at 500°C, the carbon dioxide is reliberated at 900°C. We also have tried this purification step, but after having found memory effects in the calcium oxide with respect to impurities, we have ceased to use it. By passing at least twice through the silver-copper oven, all our samples have been sufficiently pure, if using the whole system described above.

The disadvantage of using the precipitation of calcium carbonate as a purification step is that the calcium introduces a few hundred radon atoms in the purified carbon dioxide. These may be removed by a calcium oxide oven mentioned above, but we consider that it is better to wait until this radioactivity chain has ceased, the dominating half-life (^{222}Rn) being 3.8 days.

Measuring techniques

The carbon dioxide is used in a proportional counter made from electrolytic copper. Its construction is very similar to that of de Vries and Barendsen [9], but it is easily demountable, and we use separate anti-coincidence counters. The cylindrical volume over the length of the bare central wire is 1.00 l, and the working pressure at 20°C is 3 bar, measured with a mercury manometer. The temperature of the counter is measured by means of a thermistor placed as near to the counter as possible. The counter is in all-glass connection with the purification and storing system.

The shielding consists of 2 cm of redistilled mercury, 18 brass cosmic ray GM-tubes made by Zentralwerkstatt Göttingen, Göttingen, Germany, arranged in a closed

ring, and 20 cm of iron. The apparatus has been located under 3 concrete floors, in a cellar locality with rather a high natural air-borne radioactivity.

The electronics has been carefully shielded, and together with a careful choice of components at critical points, we have obtained complete freedom from spurious counts, and noted no disturbances from outer electrical sources of reasonable magnitude, including the use of a Tesla vacuum tester on the vacuum system.

The threshold of the discriminator after the amplification is 10 V, corresponding to about 10 mV in the counting tube. The working voltage used is 7500 V where the data are those given in Table 1.

Table 1. Counting characteristics.

	Counting rate, cpm	Plateau slope per 100 V
Coincidence counts at standard barometric pressure	160	0.4 ± 0.1 %
Net background	3.5	0.08 ± 0.04 cpm
Modern carbon	18.5	0.6 ± 0.3 %
γ-counting, ^{60}Co	1,300	0.6 %

The reproducibility of the gas amplification (the purity of the gas) is checked before each counting period by counting with an outer source of radioactivity of ^{60}Co at a certain attenuation of the pulse height, so that about 7500 volts will correspond to the steepest part of the γ-characteristics. The voltage for a fixed counting rate is determined, and has to be lower than 7520 volts for the gas to be accepted as pure; a lower voltage than 7490 has never been obtained. The value obtained defines the working voltage.

Owing to the possible occurrence of the radon atoms mentioned above, every gas sample has to be kept for at least 14 days after having been regenerated from the calcium carbonate precipitate. The sample is then measured for 20 hours, and after another 14 days for 20 hours again. Readings are normally made twice a day. Only a very few times has it been necessary to make a third counting period, but this has sometimes been done with samples of special interest.

Calculation of the age

If $t_{\frac{1}{2}}$ is the half-life of ^{14}C, m the ^{14}C-counting rate in counts per minute (cpm) for carbon dioxide of zero age, and x the corrected ^{14}C-counting rate of the sample in our apparatus, the age A will be obtained from

$$A = \frac{t_{\frac{1}{2}}}{\ln 2} \ln \frac{m}{x}. \qquad (1)$$

m is always the mean of several counting periods, and x is the average of at least two measurements. The adopted value of 5568 ± 30 years for $t_{\frac{1}{2}}$ of ^{14}C has been used.

The error in the age, σ_A, includes the relative error E_R of the determination of the ratio $R = m/x$, $E_{\frac{1}{2}}$ the relative error in the half-life, and E_{13} the relative error in the knowledge of the ^{13}C/^{12}C-ratio as

$$\sigma_A = \frac{t_{\frac{1}{2}}}{\ln 2} [E_R^2 + (E_{\frac{1}{2}} \ln R)^2 + (2 E_{13})^2]^{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

Of these partial errors E_R gives by far the greatest contribution. It is obtained from

$$E_R^2 = \left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_x}{x}\right)^2, \quad (3)$$

where σ_m and σ_x are the errors in m and x respectively.

If the measured counting rate of modern carbon is n_m, that of the sample is n_x and the actual background is n_0 cpm, and their Poisson errors are σ_{nm}, σ_{nx} and σ_{n0} respectively, we have the equations

$$m = n_m - n_0, \qquad \sigma_m^2 = \sigma_{nm}^2 + \sigma_{n0}^2; \quad (4a, b)$$

$$x = n_x - n_0, \qquad \sigma_x = \sigma_{nx}^2 + \sigma_{n0}^2. \quad (5a, b)$$

Calculating in this manner we obtain values of E_R, which are only a little too high owing to the fact that although n_0 is not constant (see below), the different n_0 values are mostly not independent of each other.

Smaller values than ± 0.03 cpm for σ_{n0} and ± 0.06 cpm for σ_m have not been used, in spite of the fact that lower figures are calculated when a large number of measurements on both modern carbon and background have been made with the same setting of the apparatus.

The calculation of the minimum age of a very old sample has been made in different ways by different scientists. See e.g. Anderson and Levi [11] and Broecker *et al.* [12]. If we wish to give a one-sided confidence interval for a maximum net count rate λ (or minimum age), it means that we have to calculate the true mean value of λ, which gives a predetermined, small probability of obtaining an x-value smaller than the observed one. If we choose

$$\lambda_3 = x + 3\sigma_x \quad (6)$$

there is a 0.14 % probability that an observed value will fall below x, which means that we can state with 99.86 % confidence that the true mean value λ will not exceed λ_3. In the same way,

$$\lambda_2 = x + 2\sigma_x \quad (7)$$

corresponds to 97.7 % confidence.

As negative x-values sometimes occur, this may give very high figures for the minimum age. Since such values might be misunderstood by a person using them, we arbitrarily take negative x-values as zero, which means that the confidence in these cases is higher than the one given.

Standards and corrections

Owing to the industrial burning of coal and petroleum products with no ^{14}C content during the last 50 years, one would suspect that the ^{14}C activity of the living carbon to-day is lower than it was half a century ago. This suggestion was discussed for the first time by Westermark [13], and, independently, Suess [14] has also observed this

effect. We therefore use oak tree-rings grown about 1850 A.D. as standard activity, and recalculate this counting rate to zero age, thus obtaining m in formula (1).

In the synthesis of organic material from atmospheric carbon dioxide in plants, there will be a measurable isotopic fractionation effect, the ratio of $^{13}C/^{12}C$ being lowered. The separation factor is to some extent dependent on different circumstances during the growth, and this effect has been investigated by Wickman (15) and Craig (16), among others. This variation in isotopic composition of the carbon in organic material naturally also includes the ^{14}C content of the sample when it was growing. To eliminate errors due to this effect, all samples are mass-spectrometrically analyzed for their $^{13}C/^{12}C$ ratio referred to the same ratio of our standard, and the ^{14}C count is corrected according to this. These measurements are made on a small portion of each purified carbon dioxide sample, and possible errors due to variation in isotopic separation, if any, in the preparation of the sample are thus also eliminated. Table 2 gives a summary of the ^{13}C measurements made on various types of samples. If r_m is the $^{13}C/^{12}C$ ratio in the carbon dioxide from the standard oak, and r_x is the same of the sample, δ is defined thus

$$\delta = \left[\frac{r_x}{r_m} - 1\right] 1000. \tag{8}$$

The correction in the ^{14}C-counting rate is made by multiplying the measured net count rate by $(1 - 0.002\ \delta)$.

Table 2. ^{13}C determinations on archaeological and geological samples.

The excess of the $^{13}C/^{12}C$ ratio in the sample, in ‰, compared with that of our standard oak. See Eq. (8).

$\bar{\delta}$ is the average of the material in the group. σ_δ is the standard deviation of the δ-values of the samples. If *no* ^{13}C-measurement is made, $\sigma_\delta = E_{13}$ in Eq. (2).

Material	Number of samples	$\bar{\delta}$	σ_δ
Wood	30	+0.3	±3.3
Charcoal	11	+1.0	±2.5
Peat	21	−1.7	±2.6
Other	6	+0.4	±3
All	68	−0.2	±3.0

In the scale used by Wickman (15) our standard oak has the $^{12}C/^{13}C$ value of 90.7, e.g. very close to the average for terrestrial plants.

In Table 2 is recorded a summary of values obtained of the ^{13}C excess for different types of common archaeological and geological samples. As we have measured δ for all samples except those with limit age, we have used ±1.0 ‰ for E_{13} in formula (2). But the table shows that by using different organic material no significant systematic error is introduced in the ages, even if the slowly growing oak is used as standard. The table also shows that if no ^{13}C measurement is applied it should be reasonable to use the value ±3.0 ‰ for E_{13}, e.g. ±48 years in σ_A.

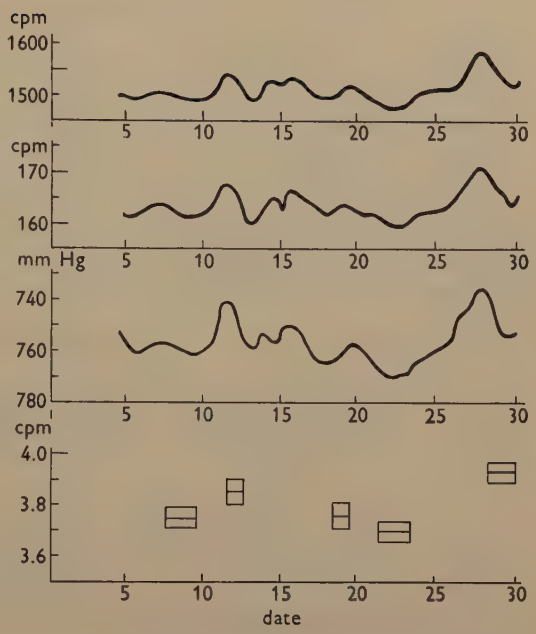


Fig. 3. Influence of the barometer pressure on counting rates during September 1956.

(*a*) Anticoincidence ring counting rate.

(*b*) Coincidence counting rate in the central counter.

(*c*) Barometer pressure. Note inverse scale!

(*d*) Net background counting rate. The height of each rectangle is $\pm 1\,\sigma$ round the mean.

During every counting period the counts from the anti-coincidence ring, the total counts from the central counter and the counts after anti-coincidence (^{14}C plus net background counts) are recorded. The well-known variation in the meson intensity due to variation in atmospheric pressure is easily detectable, Fig. 3. The coincidence counts obtained by subtracting the net counts from the total counts in the central counter has to be a certain fraction of the counts of the GM-tube ring. This ratio is always checked.

As seen in Fig. 3, not only the mesons but also the net background, which is measured with carbon dioxide made from anthracite, exhibits a barometer effect. This is shown more distinctly in Fig. 4, where the two groups of data refer to two different settings of the electronic instruments. The barometer factor of the net background has always been about $-2.2\,\%$ per cm Hg.

The solar flare on the 23rd of February 1956 caused 1000 ± 140 extra counts, integrated from February 22nd 1700 GMT to 23rd 0900 GMT. No effect was seen in the meson count rates.

The barometer effect, together with the effect of the flare, makes it likely that the background may be reduced by better shielding, see de Vries [17].

The modern carbon values obtained during the same time periods as in Fig. 4 are given in Table 3, where the values are calculated to zero age. The backgrund subtracted in each case has been taken from these curves. The counting time for each standard measurement has always been at least 40 hours.

Counting is made day and night all days of the week, standard, background, and unknown samples alternating. Before a cpm value for an unknown sample is used for calculating the age, it has to be surrounded with at least three, but usually more, determinations of standard oak and anthracite, with more than one preparation of each.

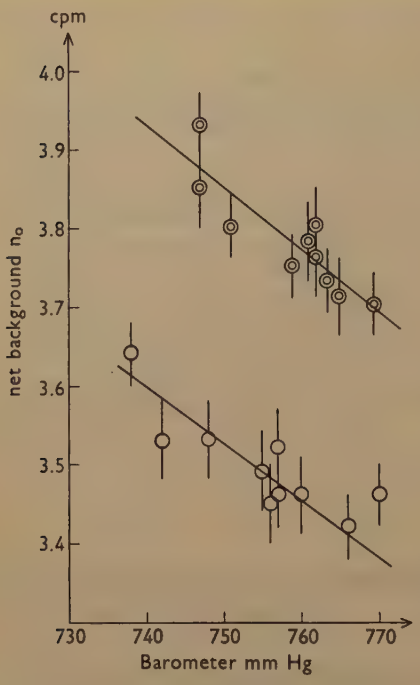


Fig. 4. Net background counting rate n_0 as a function of the barometric pressure. Two different settings of the electronic apparatus. The figure gives $n_0 \pm \sigma_{n0}$ cpm.

Table 3. Values obtained in two series of modern carbon counting rate m.

Values of 1850 A.D. wood recalculated to zero age.

Preparation No.	Gas filling No.	Two days' counting started	m cpm
St-160	143	1956: Sept. 5	18.51 ± 0.10
	150	15	18.53 .11
	157	24	18.46 .11
St-164	162	Oct. 2	18.38 .11
	169	13	18.46 .10
	175	21	18.42 .11
	184	Nov. 1	18.47 .11
	196	17	18.52 ± 0.11
"Setting VI", average used			18.47 ± 0.06
St-189	251	1957: Feb. 18	18.34 ± 0.11
	254	23	18.49 .11
St-183	261	Mar. 4	18.66 .11
	271	16	18.41 .11
St-189	277	23	18.69 .11
St-183	293	Apr. 13	18.51 .11
	299	20	18.62 .11
St-189	307	Apr. 30	18.45 ± 0.10
"Setting IX", average used			18.52 ± 0.06

Results obtained

Up to May 12th 1957, about 80 datings of unknown samples have been made with this method. The majority of these samples are mainly of archaeological or quaternary-geological interest, and they are therefore published as a Dating List elsewhere [18]. Here will be given results of measurements for checking the method.

(*a*) Two samples of carbon dioxide from anthracite were prepared immediately after each other using the same bottles of all reagents with the exception that No. St-199 was precipitated as calcium carbonate as usual, but St-200 as barium carbonate. As shown in Table 4, it is evident that the barium compounds give more foreign short-lived activity to the gas than does calcium, which was also expected.

Table 4. Effect of barium carbonate precipitation on the counting rate.

Time elapsed between purification and counting (days)	Sample St-199 via $CaCO_3$, cpm above background	Sample St-200 via $BaCO_3$, cpm above background
1	$+0.05 \pm 0.09$[a]	$+0.63 \pm 0.09$[a]
13	$+0.02 \quad .06$	$+0.15 \quad .06$
25	-0.01 ± 0.05	$+0.03 \pm 0.06$

[a] The real background figure was not known with the same certainty in these cases as in the others.

(*b*) A recent paper by Elsasser *et al.* [19] proposes that if the measurement by E. and O. Thellier (see [19]) on the remanent magnetism of ancient bricks are correct, the production of ^{14}C during the last few thousand years has gradually increased. According to their calculations, a sample with a real age of 2000 years should exhibit a ^{14}C age of 2200 years. In order to make such a test, it is necessary to date samples with absolutely known age. The most reliable ages are those of tree-rings e.g. from *Sequoia gigantea*. Such a test has already been made by Libby [1], but at that time with less accuracy than required for observing such an effect.

A few pieces of such wood were in the hands of Professor R. Sievert of the Radiophysical Institute, Stockholm, and he offered three of them for dating. In order to make the test quite objective, it was arranged that we were not told the ring-age of the samples, until written and signed certificates showing our obtained values of the age of each of these samples were given to him. Of each of the samples were made two preparations, and each of these preparations was counted for two 20 hours periods as usual.

The sample from Lake Nemi is central tree-rings from wood, taken from one of the ships of Caligula. The historical date of the find is about 50 A.D. and it is likely that the tree has been more than 50 years of age. The rings are rather thick. The sample has been submitted by C. Cortesi and M. Beneventano, C-14-Laboratory, Rome, Italy.

The results of these measurements are given in Table 5. Here it is seen that an error of 200 years too high ^{14}C-age at 2000 years is not probable. The age obtained for the sample No. II is 2.3 σ lower than the ring age, but if taking all preparations into account the root-square mean of the deviations from the real ages is 1.4 σ, which is reasonable.

Table 5. Measurements of samples with known age.

Sample and Prep. No.	x, cpm corrected	Corresponding m, cpm	^{14}C-age, years BP[a] obtained	^{14}C-age, years BP[a] average	Real age, years BP[a]
Lake Nemi					
St-103	$14.41 \pm 0.09_5$	18.35 ± 0.08	1945 ± 70	2015 ± 60	1950 to 2000
St-196	$14.06 \pm 0.10_2$	18.24 ± 0.07	2090 ± 70		
Sequoia I					
St-193 A	$13.53 \pm 0.10_0$	18.24 ± 0.07	2400 ± 75	2360 ± 60	2390
St-193 B	$13.78 \pm 0.09_2$	18.52 ± 0.07	2330 ± 65		
Sequoia II					
St-213 A	$14.72 \pm 0.09_0$	18.52 ± 0.06	1845 ± 60	1875 ± 55	2000
St-213 B	$14.60 \pm 0.09_4$	18.52 ± 0.06	1910 ± 60		
Sequoia III					
St-214 A	$14.14 \pm 0.09_3$	18.52 ± 0.06	2170 ± 65	2145 ± 60	2180
St-214 B	$14.22 \pm 0.09_3$	18.52 ± 0.06	2120 ± 65		

[a] BP = before present.

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my thanks to Dr. H. Tauber, Copenhagen, Dr. Hl. de Vries, Groningen, and Dr. J. L. Kulp, New York, for valuable advice when this apparatus was planned. I am also indebted to Mr. Lars Engstrand for his skilled work in both workshop and laboratory, and to Mr. R. Ryhage at Karolinska Institutet, Stockholm, who made all the mass-spectrometric determinations.

To a large extent this work has been made possible by support from the Wenner-Gren Society of Stockholm, which is hereby acknowledged.

The Laboratory is under the supervision of the Swedish C14-Board, Stockholm.

Radioactive Dating Laboratory, Royal Academy of Antiquities, and Geological Survey of Sweden, Stockholm 50, Sweden.

REFERENCES

1. LIBBY, W. F., Radiocarbon Dating. 2nd edition. University of Chicago Press, 1955.
2. SUESS, H. E., Science *120*, 5 (1954).
3. RUBIN, M., and SUESS, H. E., ibid. *123*, 442 (1955).
4. PRESTON, R. S., PERSON, ELAINE, and DEEVEY, E. S., ibid *122*, 954 (1955).
5. FERGUSSON, G. J., and RAFTER, T. A., New Zealand Journ. Sci. Tech. *B36*, 371 (1955).
6. BRANNON, H. R. *et al.*, Science *125*, 147 (1957).
7. BURKE, W. H., Jr., and MEINSCHEIN, W. G., Rev. Sci. Instr. *26*, 1137 (1955).
8. EHN, E., and ZIMEN, K. E., Chalmers Univ., Gothenburg, private communication.
9. DE VRIES, HL., and BARENDSEN, G. W., Physica *19*, 987 (1953).
10. DE VRIES, HL., Appl. Sci. Research *B5*, 387 (1955).
11. ANDERSON, E. C., and LEVI, HILDE, Dan. Mat. Fys. Medd. *27*, No. 6 (1952).
12. BROECKER, W. S., KULP, L. J., and TUCEK, C. S., Science *124*, 154 (1956).
13. WESTERMARK, T., Elementa *36*, 85 (1953). (In Swedish.)
14. SUESS, H. E., Science *122*, 415 (1955).
15. WICKMAN, F. E., Geochim. et Cosmochim. Acta *2*, 243 (1952).
16. CRAIG, H., ibid. *3*, 53 (1953).
17. DE VRIES, HL., Nucl. Physics *1*, 477 (1956).
18. ÖSTLUND, H. G., Science *126*, 493 (1957).
19. ELSASSER, W., NEY, E. P., and WINKLER, J. R., Nature *178*, 1226 (1956).

Tryckt den 17 december 1957

Uppsala 1957. Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB

ARKIV FÖR KEMI Band 12 nr 7

Communicated 11 September 1957 by Arne Fredga

Preparation of racemic and optically active half-esters of methylsuccinic acid by oxidation of esters of methylallylacetic acids

By Gunnel Ställberg

With 1 figure in the text

On account of the importance of half-esters of the type HOOC—CH_2—CH(R)—COOR′ as intermediates in the synthesis of α-alkyl-substituted carboxylic acids, a method for their preparation on a preparative scale was needed. The methods usually employed for the preparation of half-esters, viz. treatment of the anhydride with alcohol, partial hydrolysis of the diester or partial esterification of the acid all give mixtures of isomeric half-esters, which are difficult to separate. Bone, Sudborough and Sprankling (1) and Brühl and Braunschweig (2) prepared half-esters of methylsuccinic acid by these three methods and obtained oily products which evidently were mixtures of the two isomeric half-esters. However, from such a mixture of isomeric methyl hydrogen methylsuccinates Hancock and Linstead (3) succeeded in isolating a crystalline compound with m.p. 42.5–43.5°. That this compound has the structure (I) was shown by the preparation of an isomeric half-ester of m.p. 23–24°, starting from itaconic acid. This compound must be assigned the structure (II), and the compound of m.p. 42.5–43.5° was shown not to be a crystalline modification of (II) by a comparison of the corresponding ester anilides.

HOOC—CH_2—CH(CH_3)—$COOCH_3$ (I)

HOOC—CH(CH_3)—CH_2—$COOCH_3$ (II)

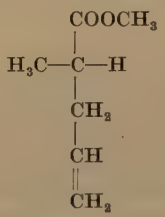
Veibel and Pedersen (4) also recently obtained the half-ester (I) in crystalline form (m.p. 42–44°) by hydrogenation of the corresponding citraconic acid half-ester, which was obtained as the main product when citraconic anhydride was treated with one equivalent of potassium methoxide in methanol solution. However, both these methods of preparation gave (I) in very low yields and seem impractical for preparative purposes.

According to an American patent (5), (I) should be obtained by catalytic hydrogenation of the ester lactone prepared from methyl pyruvate and ketene.

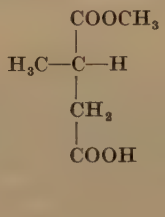
Armstrong and Hilditch (6) showed many years ago that oxidation of methyl oleate with potassium permanganate in acetone solution gives methyl hydrogen azelate in very high yields. It therefore seemed possible to prepare half-esters of the type (I) by oxidation of the corresponding esters of methylallylacetic acid. It

was found that oxidation of racemic methyl methylallylacetate and distillation of the oxidation products gave nearly pure half-ester (I) in about 65% yield. On cooling, the distillates solidified to a mass of large crystals. Recrystallization from light petroleum at −15° gave (I) of m.p. 42.2–42.8°.

Chromic acid oxidation of optically active methylallylacetic acid has been found to give a partially racemized methylsuccinic acid (7), but oxidation of (+)-methyl 2L-methyl-$\Delta^{4:5}$-pentenoate (III) with potassium permanganate was found to give (−)-methyl 2L-methyl-3-carboxypropanoate (IV) with the same optical rotation as that obtained by resolution of the inactive half-ester by means of quinine. As a further check the active methyl hydrogen methylsuccinate (not purified by crystallization) was converted by means of diazomethane into the dimethyl ester, the optical rotation of which, α_D^{20} −3.45° (undiluted, *l* 0.5), is in excellent agreement with the figure α_D^{20} +6.91° (*l* 1), given by Berner and Leonardsen (8) for the dimethyl ester prepared by esterification of dextrorotatory methylsuccinic acid. It is evident, therefore, that oxidation with potassium permanganate involves no racemization.



III



IV

The racemic half-ester (I) may be resolved via alkaloid salts. Quinine was found to give the laevorotatory and cinchonidine the dextrorotatory form.

In the experience of the author, the preparation of the optically active half-esters (I) by resolution of methylallylacetic acid and oxidation of the esters is a little more convenient than resolution of racemic half-ester (I). The laevorotatory enantiomer of methylallylacetic acid can be prepared via the (+)-1-phenylethylamine salt (9).

The optical rotation of active methyl hydrogen methylsuccinates (I) as supercooled liquid is strongly temperature dependent, the rotation decreasing with increasing temperature in the manner shown in Fig. 1.

A preliminary note on this work has appeared in *Acta Chem. Scand. 10*, 1360 (1956).

Experimental

Methylallylacetic acid (*2DL-methyl-$\Delta^{4:5}$-pentenoic acid*) *and* (+)-*methylallylacetic acid* ((+)-*2L-methyl-$\Delta^{4:5}$-pentenoic acid*)

Concerning preparation see Ställberg-Stenhagen (11). The dextrorotatory acid had $[\alpha]_D^{25}$ +8.25°; d_4^{25} 0.946; n_D^{26} 1.4272, n_D^{30} 1.4257; R_D calcd. 31.02, found 31.02. Ställberg-Stenhagen (12) gives α_D^{20} +7.88°, corresponding to $[\alpha]_D^{20}$ +8.28°; Fray and Polgar (13) give $[\alpha]_D^{19}$ +8.24°; d_4^{19} 0.954; n_D^{18} 1.4308.

Methyl methylallylacetate (*methyl 2DL-methyl-$\Delta^{4:5}$-pentenoate*)

Methylallylacetic acid (300 g) was esterified by means of methanol (1.5 l) and anhydrous hydrogen chloride as catalyst. The mixture was boiled overnight.

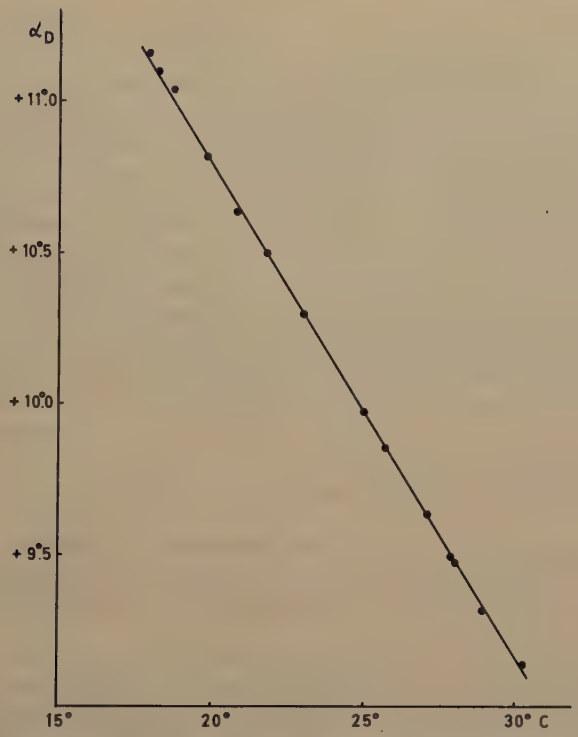


Fig. 1. The optical rotation as a function of temperature for (+)-methyl 2D-methyl-3-carboxypropanoate as supercooled liquid ($l = 1$).

Water was added and the ester extracted with ether. After drying with sodium sulphate the ether was distilled off. The residue was distilled at 760 mm pressure in a ½ metre simple Podbielniak-type column. The main fraction distilled at 134.5–135.0°. n_D^{22} 1.4160. Yield 274 g (81%).

(+)-*Methyl methylallylacetate* ((+)-*methyl* 2L-*methyl*-$\Delta^{4:5}$-*pentenoate*)

The esterification method was that just described. 54.7 g of (+)-methylallylacetic acid ($[\alpha]_D^{25}$ +8.25°) gave 48.2 g of the ester (79% yield). B.p. at 760 mm pressure 138–138.5°; n_D^{24} 1.4154; d_4^{25} 0.898; R_D calcd. 35.87, found 35.77.

Optical rotation: α_D^{25} +7.80° (undiluted, l 0.5); $[\alpha]_D^{25}$ +17.38°; $[M]_D^{25}$ +22.28°.

Another part was esterified with diazomethane. 27.5 g of the acid gave 27.0 g of the ester (91% yield). n_D^{24} 1.4155; d_4^{22} 0.902, d_4^{23} 0.900.

Optical rotation: α_D^{23} +7.76° (undiluted, l 0.5); $[\alpha]_D^{23}$ +17.23°.

Methyl 2-methyl-3-carboxypropanoate

In a 2 l three-necked round-bottomed flask equipped with a reflux condenser and a Hershberg stirrer, methyl methylallylacetate (52 g) was dissolved in acetone (450 ml). Powdered potassium permanganate (400 g) was added in portions as fast as the vigorous reaction allowed. After 2 hours all the permanganate had been added.

Stirring and refluxing was continued for an additional period of 4 hours. The reaction mixture was filtered with suction on a sintered glass funnel. The filtrate contained practically none of the desired oxidation product and was discarded. The mass on the filter was washed with several portions of a solution of sulphurous acid. The filtrate (about one litre; pH about 7.5) was carefully acidified with sulphuric acid (Congo blue) and extracted several times with ether. The ether solution was washed with a small quantity of water and dried with sodium sulphate. After distilling off the solvent at ordinary pressure the residue was distilled through a small Vigreux column. The main fraction (37.8 g, 64% of the theoretical) distilled at 101–103°/ 0.2 mm. On seeding at room temperature most of the material solidified to a mass of large crystals, only a very small part remaining liquid. The half-ester recrystallized twice from light petroleum (b.p. 20–40°) at −15° had m.p. 42.2–42.8°. The recrystallized sample after redistillation had the m.p. 40.2–41.5°. After drying for 24 hours *in vacuo* over phosphorus pentoxide the melting point rose to 42.1–42.7°.

(−)-Methyl 2L-methyl-3-carboxypropanoate

(*a*) By oxidation.—The oxidation was performed as described above, starting from (+)-methyl methylallylacetate (38.1 g), acetone (325 ml) and potassium permanganate (300 g). Yield 28.0 g of half-ester (64% yield). n_D^{26} 1.4309; d_4^{25} 1.142; R_D calcd. 33.31, found 33.11.

Optical rotation: α_D^{25} −9.95° (supercooled liquid, *l* 1); $[\alpha]_D^{25}$ −8.71°; $[M]_D^{25}$ −12.73°.

Part of the distillate was recrystallized twice from light petroleum (b.p. 20–40°) at −15°. The suction filtering had to be carried out rapidly (preferably in a closed system) and the crystals rapidly transferred to a vacuum desiccator in order to prevent the crystals from dissolving in water condensed from the air. After drying overnight in the desiccator the crystals melted at 32.3–33.0°.

Anal. Calcd. for $C_6H_{10}O_4$ (146.1): C, 49.31; H, 6.90 %. Found: C, 49.31; H, 7.00 %.

The recrystallized material was melted. The supercooled melt had n_D^{25} 1.4308; d_4^{25} 1.142; R_D calcd. 33.31, found 33.11.

Optical rotation: α_D^{25} −4.92° (supercooled liquid, *l* 0.5); $[\alpha]_D^{25}$ −8.62°.

(*b*) By resolution of inactive half-ester.—Inactive half-ester (84.2 g) was dissolved in a mixture of acetone and water (1:1 by volume; 1600 ml), and quinine (218 g) was dissolved in the warm solution. During cooling to room temperature a small amount of a quinine salt always crystallized, probably the salt of methylsuccinic acid formed by hydrolysis of the half-ester. This was filtered off and the filtrate placed in a refrigerator at a temperature of +5°, whereupon the quinine salt of the half-ester crystallized. For complete resolution the salt (169 g, slightly wet) had to be recrystallized five times from progressively smaller amounts of the same solvent (filtration at room temperature and crystallization at +5°). The quinine salt was decomposed by means of dilute hydrochloric acid and the half-ester extracted with ether. The ether solution was washed with small portions of water and dried with sodium sulphate. After distillation (b.p. 92–94° at 0.1 mm) the half-ester (8.2 g) showed n_D^{25} 1.4312.

Optical rotation: α_D^{25} −9.98° (supercooled liquid, *l* 1).

(+)-Methyl 2D-methyl-3-carboxypropanoate

Partially resolved methylallylacetic acid with α_D^{25} −5.2° (undiluted, *l* 1), obtained from the first mother liquid from the resolution of methylallylacetic acid with quinine, was esterified with methanol. The methyl methylallylacetate obtained (72 g; α_D^{25} −10.4° (undiluted, *l* 1)) was oxidized with potassium permanganate as previously described and gave 55 g of half-ester (67% yield) with an optical rotation of α_D^{25} +6.7° (undiluted, *l* 1).

This partially resolved half-ester was further resolved through recrystallization of its cinchonidine salt in acetone solution containing a small amount of water. Cinchonidine (111 g) was dissolved in a solution of half-ester (55 g), acetone (980 ml), and water (20 ml), and the solution filtered. The crystallization was allowed to take place at a temperature of +5°. The salt crystallized as long silky needles and had to be recrystallized three times from progressively smaller volumes of the same solvent. Decomposition of the salt gave (+)-methyl 2D-methyl-3-carboxypropanoate (15.0 g). n_D^{22} 1.4320, n_D^{25} 1.4309; d_4^{22} 1.145, d_4^{25} 1.142; R_D calcd. 33.31, found 33.11.

Optical rotation: α_D^{25} +9.98° (supercooled liquid, *l* 1); $[\alpha]_D^{25}$ +8.74° and $[\alpha]_D^{25}$ +9.7 ± 0.3° (chloroform, *c* 6.98, *l* 1).

A part of the half-ester was recrystallized from light petroleum (b.p. 20–40°) at −15°. M.p. 32.3–33.0°.

Optical rotation: $[\alpha]_D^{25}$ +9.5 ± 0.3° (chloroform, *c* 6.62, *l* 1).

SUMMARY

Racemic methyl 2-methyl-3-carboxypropanoate (I) may be obtained in yields of 60–70 % by oxidation of racemic methyl methylallylacetate with potassium permanganate. Oxidation of optically active methyl methylallylacetate gives the active form of (I), no racemization being observed. The enantiomers of (I) may also be prepared by resolution of (I) via alkaloid salts, quinine giving the laevorotatory and cinchonidine the dextrorotatory form.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is indebted to Professors Arne Fredga and Einar Stenhagen for their interest in this work and for valuable discussions.

Laboratory of Organic Chemistry, Chemical Institute, University of Uppsala.

REFERENCES

1. Bone, W. A., Sudborough, J. J., and Sprankling, C. H. G., J. Chem. Soc. *85*, 534 (1904).
2. Brühl, J. W., and Braunschweig, R., Ber. *26*, 337 (1893).
3. Hancock, J. E. H., and Linstead, R. P., J. Chem. Soc. 3490 (1953).
4. Veibel, S., and Pedersen, C., Acta Chem. Scand. *9*, 1674 (1955).
5. U.S.P. 2,444,735 (Hagemeyer, H. J., Jr. (1948)).
6. Armstrong, E. F., and Hilditch, T. P., J. Soc. Chem. Ind. *44*, 43 T (1925).
7. Ställberg-Stenhagen, S., and Stenhagen, E., Arkiv Kemi, Mineral. Geol. *24 B*, No. 9 (1947).

8. BERNER, E., and LEONARDSEN, R., Ann. *538*, 1 (1939).
9. STÄLLBERG, G., Acta Chem. Scand., in press.
10. STÄLLBERG, G., Acta Chem. Scand. *10*, 1360 (1956).
11. STÄLLBERG-STENHAGEN, S., Arkiv Kemi, Mineral. Geol. *23 A*, No. 15 (1946).
12. STÄLLBERG-STENHAGEN, S., Arkiv Kemi *1*, 153 (1949).
13. FRAY, G. I., and POLGAR, N., J. Chem. Soc. 2036 (1956).

Tryckt den 17 december 1957

Uppsala 1957. Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB

ARKIV FÖR KEMI Band 12 nr 8

Vorgelegt am 11. September 1957

Amadori-Produkte, Reduktonate und Pseudo-Reduktone

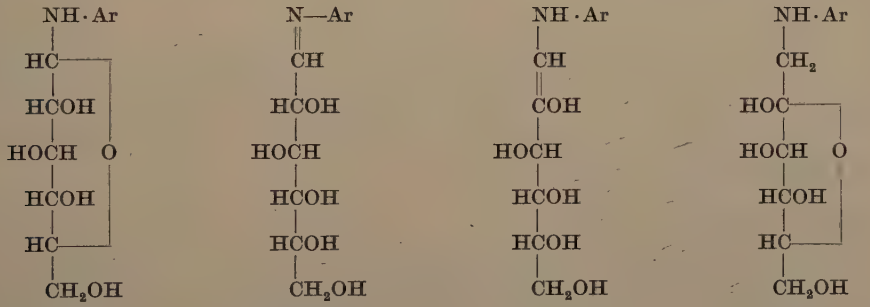
Von Hans von Euler, Hans Hasselquist und Hans Wåhlstam

Mit 1 Abbildung im Text

I. Amadori-Produkte

Die Bezeichnung Amadori-Umlagerung wurde für die von M. Amadori (1) entdeckte Isomerisierung eines N-Glycosides in das entsprechende N-substituierte Isozuckeramin von Kuhn und Weygand (2) eingeführt, die am Beispiel des N-*p*-Toluidin-D-glycosides den bei dieser Umlagerung stattfindenden Übergang von der D-Glucose in die D-Mannose feststellten und das Umlagerungsprodukt als N-*p*-Tolyl-D-isoglycosamin erkannten.

Die Amadori-Umlagerung, ursprünglich nur für Glucose als Zuckerkomponente bekannt, findet, wie Weygand (3) fand, auch mit anderen Hexosen und mit Pentosen statt. Kuhn und Weygand (Ber. *70*, 770) nahmen als Mechanismus dieser Umlagerung an:



p-Toluidin-D-glycosid | Schiffsche Base hypothet. | Enol-Form | *p*-Tolyl-D-isoglycosamin

Nach Weygand tritt die Amadori-Umlagerung am N-Kation des N-Glycosides ein, u.zw. nur nach Zusatz von (wenig) Salzsäure. Kuhn und Weygand zeigten auch die Amadori-Umlagerung der N-Glycosamide anderer aromatischer Amine (2). Micheel und Schleppinghoff (4) konnten die Amadori-Produkte durch ihr IR-Spektrum bei 3570 cm^{-1} charakterisieren. Hodge und Rist (5) erhielten Umlagerungsprodukte aus den N-Glycosiden von Glucose und aliphatischen Aminen; Helferich mit Benzylamin (6).

p-Toluidin-D-glycosid

Darstellung (Weygand, Ber. *72*). 10 g Glucose werden mit 8 g *p*-Toluidin und 3 ml Wasser auf dem Wasserbad erhitzt; nach 15 Min. war die Umsetzung in die homogenen

Lösung vollständig. Die abgekühlte Lösung, mit 20 ml 96%igem Äthanol versetzt, liess nach Reiben das Reaktionsprodukt in Form farbloser verfilzter Nadeln auskristallisieren. Ausbeute 10 g Rohprodukt, Schmpt. 110–117°.

Präp. I. Die 3mal aus wenig 96%igem Äthanol umkristallisierten farblosen Nadeln zeigten den konstanten Schmpt. 123–123,5°.

Präp. II. Die nach I gereinigte Substanz wurde nun 2mal aus Wasser umkristallisiert und ergab unverändert den Schmpt. 123–123,5°. (Nach WEYGAND 112–113°; nach KUHN u. DANSI (Ber. *69*) 114–115°; nach I. C. IRVINE u. R. GILMOUR (Soc. 1909, 117–119°.)

Die Sbst. liegt hier in Monohydratform vor, wie folgende Beobachtung zeigen:

Präp. III. Kocht man Präparat I oder II mit Äthylacetat, so löst sich dasselbe teilweise und fällt dann sofort in Gelform aus, die bei weiterem Kochen allmählich in ein Pulver von kristallinischen Prismen vom *konstanten Schmpt. 144–144,5°* übergeht.

Hier lag offenbar keine Hydratform vor.

Präp. IV. Wird nun das hochschmelzende hydratfreie Präparat III aus Wasser umkristallisiert, so erhält man wieder die Formen I bezw. II vom Schmpt. 123–123,5°.

Das *p*-Toluidin-D-glycosid reduziert weder in der Form I, II oder III Tillmans-Reagenz bei schwachem Erwärmen.

Aus dem nach obigem Verfahren dargestellten gelösten Glucosid konnte das Isoglycosamin nicht in fester Form isoliert werden. Dagegen liess sich das durch die Umlagerung gebildete Isoglycosamin durch die Tillmans-Reaktion nachweisen.

MICHEEL und Mitarbeiter (4, 7) haben kürzlich bemerkenswerte Beiträge zur Chemie der Amadori-Produkte geliefert. Sie stellten fest, dass die Fähigkeit aromatischer N-Glycoside, die Amadori-Umlagerung einzugehen, durch *o/p* dirigierende Substituenten in der 2- und 4-Stellung zum N-Atom begünstigt, durch *m*-dirigierende in 2- oder 4-Stellung erschwert wird. Die genannten Forscher charakterisieren die Amadori-Produkte durch eine Bande im IR-Spektrum bei 3570 cm^{-1}. Sie haben die Amadori-Umlagerung aliphatischer N-Glycoside und Polyvinylamin-Glycoside durchgeführt und beschrieben.

*p-Tolyl-*D*-isoglycosamin*

Aus der 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzten Mischung von 5 g Glucose, 4 g *p*-Toluidin, 5 ml Wasser und 0,3 ml Eisessig kristallisierte nach Abkühlung das Isoglycosamin in Form grober Nadeln aus, die mit 50%igem Äthanol gewaschen wurden. Nach 3maligen Umkristallisieren aus Äthanol fanden wir den Schmpt. bei 158–159° (etwas höher als WEYGAND, Ber. *73*, 1270).

Das Isoglycosamin entfärbt TR in alkalischer Lösung, und zwar, wie Fig. 1 zeigt, erst über pH 11. (Bei der gleichen Alkalinität wird *o*-Dinitrobenzol violett gefärbt.)

Titration des Isoglycosamins mit TR. Zwei Versuche wurden ausgeführt, bei denen die Substanz in 10 ml Wasser unter Stickstoff bis pH 12 alkalisiert wurde.

1) 8,8 mg Sbst. verbrauchten 13,9 ml einer 0,009-n. TR-Lösung.
2) 7,7 mg Sbst. verbrauchten 12,1 ml einer 0,009-n. TR-Lösung.

$E_{gef.} = 70$; $E_{ber.}$: als Mono-Endiol 135, als Di-Endiol 67.

1 Mol Isoglycosamin reduziert also in alkalischer Lös. 2,1 Mole TR.

Ob das zweite TR-Molekül von dem durch Enolisieren des nach der TR-Titration entstehenden Diketon verbraucht wird oder in anderer Weise, können wir noch nicht

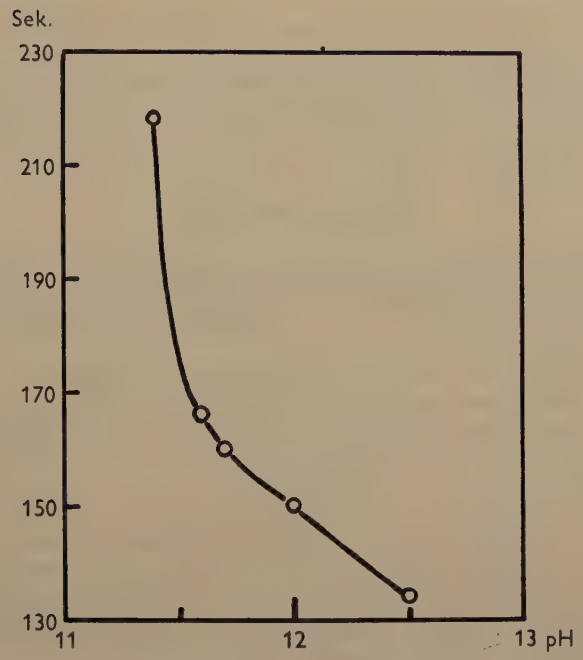


Fig. 1. *p*-Tolyl-D-isoglycosamin. 0,1 ml 0,005-m. TR; 0,2 ml Puffer-Lösung.

entscheiden. Auch KUHN und BIRKOFER (2)[1] vermuten, dass wiederholte Enolisierungen mit im Spiel sind (l.c. S. 624).

Versuch zur Oxydation des p-Tolyl-D-isoglycosamins mit Ag_2O.

500 mg des Isoglycosamins in 50 ml Wasser wurden mit 450 mg frisch bereiteten Ag_2O versetzt. (Molen-Verhältnis also 1:1.) Nach eintägigem Stehen (wobei sich ein Silberspiegel an den Gefässwänden absetzte) wurde die Lösung vom Silber abfiltriert und im Vacuum bei 40° bis auf ein kleines Volumen eingedunstet. Dabei kristallisierten 200 mg des Ausgangsmateriales aus. Nach wiederholtem Filtrieren und Eindunsten des Filtrates entstand ein hellbraunes, schmieriges Produkt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Wurde dieses Produkt in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin erhitzt, so entstand Glucosazon (siehe hierzu (8)) vom Schmpt. 206°.

Das mit Ag_2O behandelte *p*-Tolyl-D-isoglycosamin haben wir mit 2 Molen Phenylhydrazin umgesetzt. Das bei dieser Reaktion entstehende Produkt vom Schmpt. 206–207° erwies sich, wie zu erwarten war, identisch mit Glucosazon und auch identisch mit dem nach WEYGAND (l.c.) aus *p*-Tolyl-D-isoglycosamin und 2 Molen Phenylhydrazin sich bildenden Osazon.

F. WEYGAND u. Mitarb. haben Untersuchungen an Osazonen mit markierten Phenylhydrazinen angestellt (Chem. Ber. *88*, 487 (1956) und nehmen in den Zuckero-

[1] Nach R. KUHN u. L. BIRKOFER (Ber. *71*, 621, 1938) verbrauchen die Isozuckeramine in alkalischer Lösung erheblich mehr als 1 Mol Farbstoff (Titration unscharf).

sazonen als Reaktionsform unter den angewandten Bedingungen eine N-glycosid-Bindung in 1-Stellung an.

Auf die an Gersten-Samen festgestellte Wachstums-Wirkung des *p*-Tolyl-D-isoglycosamins kommen wir an anderer Stelle zurück. Auf die Reduktonat-Funktionen des Glucosazons und des Glucosons haben wir schon früher hingewiesen.

II. Pseudo-Reduktone

Einleitung

Die ausserordentlich starke Reduktionsfähigkeit der als Reduktone (aci-Reduktone) bezeichneten Stoffe beruht auf der Wirkung ihrer Endiol- (bsw. Enaminol- und Endiamin-)Gruppen.

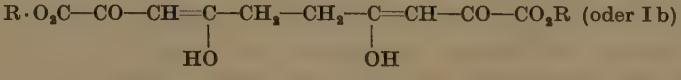
Als Pseudo-Reduktone haben wir (9) vorläufig Diole zusammengefasst, welche ähnlich wie die Reduktone reagieren ohne eine Endiol-(Enaminol- oder Endiamin-) Gruppe zu enthalten. Sie unterscheiden sich im allgemeinen von den aci-Reduktonen durch ihr Redoxpotential und durch den geringeren Aciditätsgrad (die kleinere Dissociationskonstante) ihrer Enolhydroxyle.

Indessen bilden auch die Pseudo-Reduktone „angeregte Moleküle", die zum Teil als freie Radikale aufgefasst werden können. Hier liegt das wesentlichste Problem der Redukton- und Pseudo-Redukton-Chemie, zu dessen Bearbeitung wir in dieser Mitteilung nur das bisher unzureichende experimentelle Material ergänzen, in erster Linie hinsichtlich des Verhaltens einer Reihe von Enolen und Endiolen gegen Dichlorphenolindophenol (Tillmans Reagens; TR).

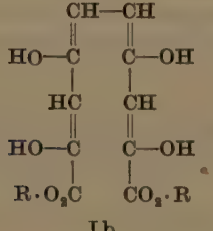
Acetonylaceton-dioxalsäure-ester

Dargestellt (TH. GRAY, Ber. *33*) aus einer Mischung von 14,6 g Oxalsäurediäthylester mit 5,7 g Acetonylaceton und 2,3 g feinverteiltem Natrium in 100 ml wasserfreiem Äther; die Reaktionslösung wurde gekühlt. Der Ester bildet hellgelbe Nadeln vom Schmpt. 102–103°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Äthanol.

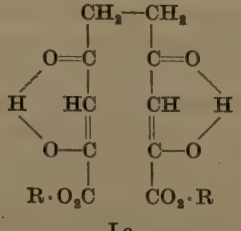
Die TR-Titration der Lösung in 50%igem Äthanol verläuft bei pH 6 sehr langsam; nach Alkalinisieren unter Stickstoff bis zum Umschlag (nach 45 Minuten) wird 1 Mol TR durch 2,1 Mole Ester reduziert.



Ausdehnung der Elektronenwolke zwischen den C-Atomen 3 und 8. Ferner ist eine Ringformel ohne oder mit Chelatbindung (Ic) möglich.

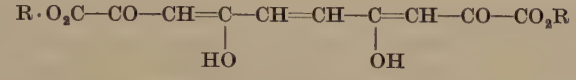


Ib

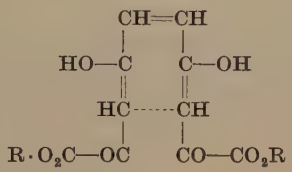


Ic

Die Behandlung von 1 Mol des Esters mit 1 Mol Brom unter Abkühlung führt nicht zu einem stabilen Bromderivat, vielmehr wird aus dem primären Bromierungsprodukt HBr abgespalten und es bildet sich der bromfreie Ester $C_{14}H_{16}O_8$ (Sbst. 263.) Derselbe reduziert TR nicht.

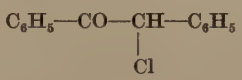


Wir ziehen auch in Betracht, dass die C-Atome 3–8 des brombehandelten Produktes 263 sich zu einem Ring unter benzolähnlichem Ausgleich der Elektronen gruppieren (IIb). Die Sbst. 263 reduziert TR *nicht.*



IIb

Im Anschluss an den Acetonylaceton-dioxalsäureester haben wir auch folgende offenkettige Mono- und Di-ketone untersucht.

I 

Schmpt. 68°

Reduziert TR weder in saurer noch alkalischer Lösung (Org. Synth. *12*, 20 (1932).

II

Schmpt. 158°

Reduziert TR weder in saurer noch alkalischer Lösung (E. Brömme u. L. L. Claisen, Ber. *21*, 1132 (1888).

α,α'-Dioxy-muconsäure-diäthylester (Kuhn u. Dury, Lieb. Ann. *564*)

$R \cdot O_2C—CO—CH_2—CH_2—CO—CO_2—\cdot R$, aus Brom-brenztraubensäurediäthylester + Zn.

Endiolate aus offenkettigen Diketonen

Bereits früher (Arkiv Kemi *11*, nr 43) erwähnt:

α,α'-Diketo-adipinsäure-ester (Kuhn u. Dury, Lieb. Ann. *564*). Reduziert TR in 50%igem Äthanol auch in saurer Lösung per Mol zu 80%. Nach Alkalisierung tritt kein weiterer TR-Verbrauch ein.

Diacet-bernsteinsäure-ester. Reduziert TR in alkalischer Lösung langsam zu 85%.

Succinylo-bernsteinsäure-ester. Verbraucht per Mol in alkalischer Lösung 0,97 Mole TR.

Benzoyl-formoin, $C_6H_5—CO—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CO—CO—C_6O_5$, Reduktion in saurer Lösung

siehe Arkiv 11 nr 43, p. 412.

Das offenkettige Triketopentan, $CH_3—CO—CO—CO—CH_3$, hatten SACHS und BARSCHALL (Ber. *35*, 3310, 1902) schon 1901 aus Acetylaceton und Nitrosodimethylanilin erhalten. Seine Hydratform entsteht aus Äther in grossen Krystallen (l.c., S. 3050). Dieselben reduzieren TR nach unseren Erfahrungen *nicht*.

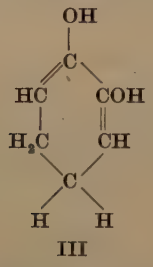
In alkalischer Lösung TR nicht reduzierende Diketone

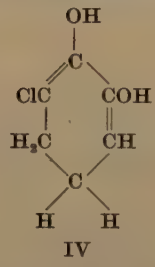
Oxalaceton $CH_3—CO—CH_2—CO—CO_2H$ (J. SCHEIBER u. P. HEROLD, Lieb. Ann. *405*, 295, 1914).

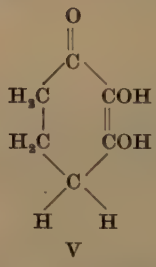
Oxalacetophenon = Benzoyl-brenztraubensäure, $C_6H_5—CO—CH_2—CO—CO_2H$. Schmpt. 158°. Nach W. H. PERKIN (1892) sowie P. DRUDE (Ber. *30*, 940, 1897) soll der Äthylester in einer Dienol-Form $C_6H_5—\underset{\displaystyle HO}{\underset{|}{C}}=C=\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}—CO_2R$ existieren.

Endiolate cyclischer Diketone

Das Cyclo-hexandion-1,2, dargestellt nach RILEY, MORLEY, u. FRIEND (Soc. 1932, 1875) kann als Dienol (vgl. (10)) geschrieben werden (III). In alkalischer Lösung reduziert es TR aber nur zu 4% des theoretischen Wertes.


III

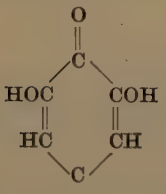

IV

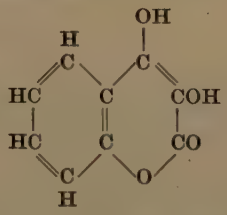

V

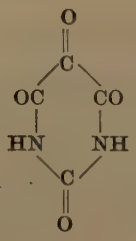
Cyclo-hexandion 1,4 (IX) (Schmpt. 78°) reduziert TR in alkalischer (nicht in saurer) Lösung.

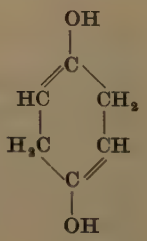
Dihydroxy-pyron (VI) reduziert TR nur wenig, ebenso Cyclo-chlordiketon (IV). Alloxan (VIII) reduziert TR nicht.

Dagegen verhalten sich Dihydroxy-pyrogallol (V) (11) sowie Benzopyron-diol (VII) (12) wie nach den Formulierungen V und VII zu erwarten war, sowie Dialursäure als ächte aci-Reduktone.

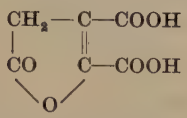

VI


VII


VIII


IX

LYNEN, BAYER und HOLZER (13) erwähnen in ihrer bemerkenswerten Arbeit über Oxalbernsteinsäure (S. 70) die Oxy-trans-aconitsäure bzw. das Enol-lakton



In Fortsetzung der vorliegenden Mitteilung untersuchen wir an diesem Enol-lakton und an anderen Substanzen den Einfluss der Doppelbindung auf die Decarboxylierung.

Acetylierung des Acetonylaceton-dioxalsäureesters (Sbst. 263)

Versetzt man 140 mg der Sbst. 263 mit 1 ml Essigsäureanhydrid und einer Spur von Schwefelsäure, so tritt bei 20° Lösung ein. Nach weiterem Stehen und Zusatz von Wasser fällt ein Diacetyl-Derivat $C_{18}H_{20}O_{10}$ in Form farbloser Blättchen aus, die nach Umkristallisierung aus Äthylacetat bei 186° schmelzen. Ausbeute 65 mg an reiner Sbst. 264. Reduziert TR nicht.

Analyse. Ber. für $C_{18}H_{20}O_{10}$: C 54,55 %, H 5,09 %. Gef.: C 55,03 %, H 4,90 %.

Behandlung des Acetonylaceton-dioxalsäureesters mit verd. HCl

1,5 g Ester in 20 ml Wasser + 5 ml konz. HCl wurden 60 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei der Ester mit gelbbrauner Farbe langsam in Lösung ging. Nach Abschluss der Reaktionszeit wurde die Lösung 3mal mit Äthylacetat ausgeschüttelt, das hierauf mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach Filtrierung und Eindunstung im Vacuum fiel das Reaktionsprodukt in Form eines graubraunen mikrokristallinischen Pulvers aus, das mit wenig Äthylacetat gewaschen wurde. Rohprodukt 900 mg vom Schmpt. 192–194° (unter Zersetzung).

Die Sbst. 265 wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig in Form graubrauner Prismen vom Schmpt. 196° (unter Zersetzung) erhalten. Durch Umkristallisieren aus Wasser entstanden kleine, gut ausgebildete Rhomben. In alkalischer Lösung reduziert die Sbst. 265 langsam TR.

Analyse. Ber. für $C_{10}H_{10}O_8$: C 46,52 %, H 3,90 %. Gef.: C 46,65 %, H 4,19 %.

Die Sbst. 265 ist ziemlich leichtlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Äthylacetat, Eisessig und Wasser.

Versetzt man die wässrige Lösung von Sbst. 265 mit Bicarbonat so wird sofort CO_2 entwickelt, sei es durch eine freie Carboxylgruppe oder durch starke Enolbildung.

Dibenzylketon-oxalsäureäthylester

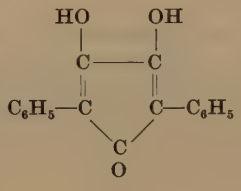
Das Dibenzylketon, dargestellt durch Kochen von Phenylessigsäure in Äthanol mit Baryumcarbonat, wird nach Einengen der Lösung bei 328° abdestilliert.

Kondensation des Dibenzylketons mit Natriumäthyloxalat (14). Nach Abnahme der sehr erheblichen Reaktionswärme und weiterem halbstündigem Stehen auf dem Wasserbad wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen und die so erhaltene

Lösung wird mit HCl kongosauer gemacht. Aus der gelblichen Lösung fällt ein Öl aus, das kristallisiert. Aus der mit wenig Benzol aufgekochten und mehrmals aus Benzol unkristallisierten Kristallmasse werden schliesslich gut ausgebildete lange Nadeln vom Schmpt. 245° erhalten. Leicht löslich in Äthylacetat, Methanol, Äthanol und warmem Benzol.

1,3,4-Triketo-2,5-diphenyl-cyclopenten

Eine Lösung von 2,9 mg dieses Kondensationsproduktes in 10 ml 50%igem Äthanol reduzierte direkt TR nicht. Erst nach Zusatz von 1 ml 0,1-n. NaOH wurden im Lauf von 5 Minuten 0,8 ml einer 0,01-n. TR-Lösung verbraucht; ein weiterer langsamer TR-Verbrauch fand nicht statt.



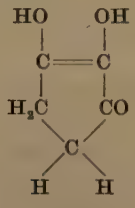
X

Dagegen reduziert der Dibenzylketon-oxalsäureäthylester in alkalischer Lösung.

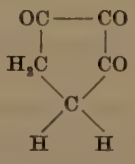
Die Überführung von Dibenzalaceton in Derivate des Diphenyl-cyclopentans wurde von VORLÄNDER u. v. LIEBIG (15) beschrieben. Aus ihrem Ketoenol erhielten sie durch gemässigte Oxydation die Desylessigsäure.

Aus dem aci-Redukton Reduktinsäure (X) (REICHSTEIN u. OPPENAUER (16)) entsteht durch Jod Cyclopentantrion 1,2,3, das wieder zu Reduktinsäure reduziert werden kann.

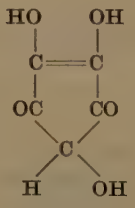
1 Mol Reduktinsäure reduziert in saurer Lösung 1 Mol TR. Nach Alkalisieren der sauer titrierten Lösung unter Stickstoff fanden wir, dass die Lösung noch weitere 0,93 Mole TR verbrauchte. Was aus dem zunächst gebildeten Cyclopentantrion entsteht, is unbekannt.



X



XI

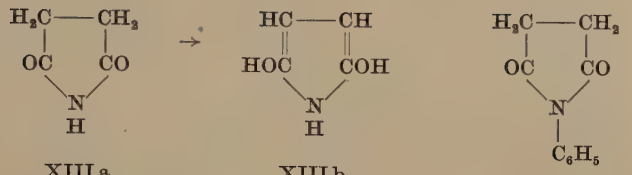


XII

Das Verhalten des höher oxydierten Krokonsäurehydrids gegen TR haben wir noch nicht feststellen können.

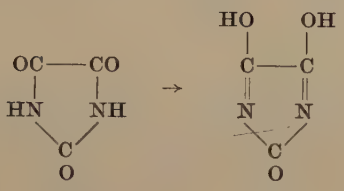
Dienole N-haltiger Diketone

Als Vertreter dieser Stoffklasse welche 1 N-Atom enthalten könnte zunächst die Enolform des Succinimids (2,5-Diketo-pyrimidins) (XIII) in Betracht kommen, die aber, wie zu erwarten, TR nicht reduziert.



XIII a XIII b

Die Parabansäure XV sei als Vertreter der Diketo-Derivate mit 2 N-Atomen erwähnt.



XV a XV b

Stockholm, Universität, Institut für organ.chem. Forschung.

REFERENCES

1. M. Amadori, Atti R. Acad. Lincei (6) *2*, 337 (1925) u. *13*, 72 u. 195 (1931).
2. R. Kuhn u. F. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. *70*, 769 (1937). Siehe auch R. Kuhn u. A. Dansi, Ber. dtsch. chem. Ges. *69*, 1745 (1936); R. Kuhn u. L. Birkofer, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 62 (1938).
3. F. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. *73*, 1278 u. 1284 (1940). Siehe auch ebenda, *72*, 1663 (1939).
4. F. Micheel u. B. Schleppinghoff, Chem. Ber. *89*, 1702 (1956).
5. J. E. Hodge u. C. E. Rist, J. Am. Chem. Soc. *75*, 316 (1953).
6. B. Helferich u. W. Portz, Chem. Ber. *86*, 604 (1953).
7. F. Micheel, G. Baum, H. Köchling, A. Frowein, u. R. Büning, Chem. Ber. *90*, 1595–1606 (1957).
8. F. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. *73*, 1290 (1940).
9. Euler u. H. Hasselquist, dieses Arkiv *11*, nr 23 (1957).
10. Euler u. H. Hasselquist, dieses Arkiv *11*, nr 43, S. 413.
11. W. Mayer u. M. B. Neymeyr, Lieb. Ann. *572*, 212 (1951).
12. K. C. Ghosh, Journ. Indian Chem. Soc. *24*, 323 (1947).
13. F. Lynen, Bayer u. Holzer, Lieb. Ann. *502*, 66 1(949); *560*, 163 (1948).
14. L. Claisen u. Th. Ewan, Lieb. Ann. *284*, 245, u. zw. 290 (1895). L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. *27*, 353 (1894).
15. D. Vorländer u. H. v. Liebig, Ber. *37*, 1133 (1904).
16. T. Reichstein u. R. Oppenauer, Helv. Chim. Acta *16*, 988 (1933). G. Hesse u. E. Büning, Lieb. Ann. *563*, 31 (1949).

Tryckt den 18 december 1957

Uppsala 1957. Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB

ARKIV FÖR KEMI Band 12 nr 9

Communicated 11 September 1957 by ARNE FREDGA

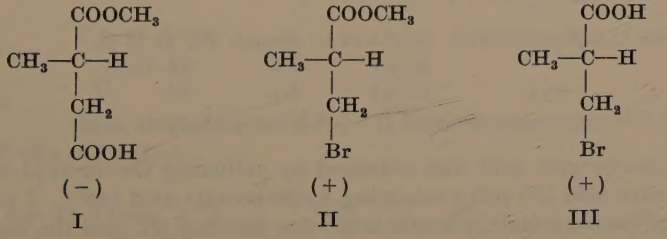
Synthesis and configuration of the enantiomeric β-bromoisobutyric acids

By GUNNEL STÄLLBERG

The enantiomers of β-bromoisobutyric acid should be useful starting materials for the synthesis of optically active α-methylcarboxylic acids. However, none of the enantiomers of β-bromoisobutyric acid has hitherto been reported in the literature. They do not appear to be accessible by direct resolution of the racemic acid, owing to the ease with which hydrogen bromide is lost. Attempts to prepare alkaloid salts thus give the alkaloid hydrobromide instead of the expected salt. However, the optically active forms of the bromo-acid are readily prepared by degradation of the silver salt of the enantiomers of methyl 2-methyl-3-carboxypropanoate (1) (method of Hunsdiecker and Hunsdiecker (2)).

Laevorotatory methyl 2L-methyl-3-carboxypropanoate (I) gave dextrorotatory methyl 2L-methyl-3-bromopropanoate ((+)-methyl β-bromoisobutyrate) (II) in yields of about 70% of the theoretical, when the neutralization of mono-ester (I) prior to the formation of the silver salt was carried out with aqueous ammonia instead of potassium hydroxide. When Hunsdieckers' original procedure was followed it was difficult to avoid partial hydrolysis of the half-ester (I) to dibasic acid. This gave a bromo-ester containing dibromide as an impurity and decreased the yield.

The free acid was obtained by treatment of the methyl ester (II) with hydrogen bromide in glacial acetic acid giving (+)-2L-methyl-3-bromopropanoic acid (III) in yields of 60–70%. The laevorotatory enantiomer of β-bromoisobutyric acid was prepared by the same route in an overall yield of about 50%.



Experimental

Attempts to resolve β-bromoisobutyric acid by means of brucine

Equimolar amounts of brucine and inactive β-bromoisobutyric acid were dissolved in a mixture of acetone and alcohol. On standing a salt crystallized, which dissolved

in water showed $[\alpha]_D^{25}$ −7.2° and pH 3.5. Hydrochloric acid was added to the brucine salt in water solution and the mixture thoroughly extracted with ether. The ether solution was dried with sodium sulphate and the ether distilled off. Practically no residue was obtained.

For control brucine hydrobromide was prepared and dissolved in water in about the same concentration as above. This solution showed $[\alpha]_D^{25}$ −7.1° and pH 3.5.

The salt obtained in the resolution attempt seems therefore to be brucine hydrobromide formed by removal of hydrogen bromide from β-bromoisobutyric acid.

(+)-Methyl 2L-methyl-3-bromopropanoate ((+)-methyl β-bromoisobutyrate)

(−)-Methyl 2L-methyl-3-carboxypropanoate (6.8 g = 0.047 mole; α_D^{25} −10.0° (undiluted, *l* 1)) was neutralized with dilute ammonia, and a solution of silver nitrate (8.3 g = 0.049 mole) added during stirring and outer cooling of the vessel. After standing for 3 hr. at room temperature, the silver salt of the half-ester was filtered off, washed on the filter with water, methanol and ether, dried for 12 hr. at 90°, pulverized and dried for a further period of 36 hr. at 95°. To the silver salt (10.7 g) suspended in dry carbon tetrachloride (dried over phosphorus pentoxide), bromine (dried through shaking with conc. sulphuric acid) was added during cooling and shaking of the vessel until the evolution of gas had ceased and the colour of bromine persisted. The mixture was left at room temperature for 6 hr. The silver bromide was filtered off and washed with ether. The filtrate was washed with sodium bicarbonate solution and water and dried with magnesium sulphate. After removal of the solvents the residue was distilled in a flask with an attached small column. The following fractions were collected:

b.p. at 37 mm	g	n_D^{25}	d_4^{25}	α_D^{25} (undil., *l* 0.5)	$[\alpha]_D^{25}$
1. 84–85°	0.7	1.4533	1.422	+11.13°	+15.65°
2. 85°	1.5	1.4535	1.421	+11.32°	+15.93°
3. 85°	3.0	1.4532	1.422	+11.35°	+15.96°
4. 85–80°	1.0	1.4533	1.422	+11.31°	+15.91°

R_D calcd. 34.71, found 34.42.
Optical rotation: $[\alpha]_D^{25}$ +15.9°; $[M]_D^{25}$ +28.8°.

Anal. Calcd. for $C_5H_9O_2Br$ (181.0): Br, 44.14 %. Found: Br, 43.83 %.

(+)-2L-Methyl-3-bromopropanoic acid ((+)-β-bromoisobutyric acid)

(+)-β-Bromoisobutyric acid was obtained by refluxing the methyl ester (4.90 g) with glacial acetic acid (30 ml) containing hydrobromic acid (48%, 2 ml) for 24 hr. The low boiling fraction, mainly acetic acid, was distilled off, and the remaining part fractionated *in vacuo* in a Vigreux-type flask:

b.p. at 0.1 mm	g	n_D^{25}	d_4^{25}	α_D^{25} (undil., *l* 0.5)
I. −64°	0.93	1.4696		
II. 64–65°	1.80	1.4737	1.576	+8.18°
III. 65–63°	0.58	1.4738		

1.3 g of fraction II was redistilled and gave:

b.p. at 1.5 mm	g	n_D^{25}	d_4^{25}	α_D^{25} (undil., l 0.5)
1. –81.5°	0.25	1.4743		
2. 81.5°	0.30	1.4748	1.579	+8.28°
3. 81.5–79.0°	0.57	1.4748		

R_D calcd. 29.99, found 29.77.
Optical rotation: $[\alpha]_D^{25}$ +10.5°; $[M]_D^{25}$ +17.5°.

Anal. Calcd. for $C_4H_7O_2Br$ (167.0): Br, 47.85 %. Found: Br, 47.42 %.

(−)-Methyl 2D-methyl-3-bromopropanoate ((−)-methyl β-bromoisobutyrate)

(+)-Methyl 2D-methyl-3-carboxypropanoate (4.30 g) was converted into (−)-methyl 2D-methyl-3-bromopropanoate as described for the enantiomer. Fractionation of the crude product yielded:

b.p. at 62 mm	g	n_D^{25}	d_4^{25}	α_D^{25} (undil., l 0.5)
1. 97.0–97.5°	0.47	1.4526		
2. 97.5–98.5°	2.86	1.4533	1.422	−11.32°
3. 98.5–99.5°	0.38	1.4548		

R_D calcd. 34.71, found 34.42.
Optical rotation: $[\alpha]_D^{25}$ −15.9°; $[M]_D^{25}$ −28.8°.
The values for the optical rotations now recorded are slightly higher than those given in the preliminary communication (3) for the dextrorotatory enantiomer.

Anal. Calcd. for $C_5H_9O_2Br$ (181.0): Br, 44.14 %. Found: Br, 43.75 %.

(−)-2D-Methyl-3-bromopropanoic acid ((−)-β-bromoisobutyric acid)

The (−)-β-bromoisobutyric acid was prepared from the methyl ester (2.8 g) as already described for the enantiomer. On distillation the following fractions were obtained:

b.p. at 2 mm	g	n_D^{25}	α_D^{25} (undil., l 0.5)
I. 91–92°	0.4	1.4690	
II. 92°	1.4	1.4732	−8.22°

Fraction II was redistilled:

b.p. at 0.1 mm	g	n_D^{25}	d_4^{25}	α_D^{25} (undil., l 0.5)
1. 69–70°	1.0	1.4744	1.576	−8.27°
2. 70–72°	0.3	1.4723		

R_D calcd. 29.99, found 29.80.
Optical rotation: $[\alpha]_D^{25}$ −10.5°; $[M]_D^{25}$ −17.5°.

Anal. Calcd. for $C_4H_7O_2Br$ (167.0): Br, 47.85 %. Found: Br, 47.72 %.

SUMMARY

(+)-2L-Methyl-3-bromopropanoic acid and (−)-2D-methyl-3-bromopropanoic acid have been prepared by degradation of (−)-methyl 2L-methyl-3-carboxypropanoate and (+)-methyl 2D-methyl-3-carboxypropanoate respectively.

ACKNOWLEDGEMENT

The author is indebted to Professor Arne Fredga for suggesting this work and for valuable discussions.

Laboratory of Organic Chemistry, Chemical Institute, University of Uppsala.

REFERENCES

1. STÄLLBERG, G., Arkiv Kemi, in press.
2. HUNSDIECKER, H., and HUNSDIECKER, Cl., Ber. *75*, 291 (1942).
3. STÄLLBERG, G., Acta Chem. Scand. *10*, 1360 (1956).

Tryckt den 18 december 1957

Uppsala 1957. Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB